LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

ÉTUDE DU SPECTRE INFRAROUGE ENTRE 5 ET 8 μ.
I. REMARQUES SUR L'ABSORPTION, LA SYMÉTRIE ET LES MODES DE VIBRATION DE LA MOLÉCULE DE BENZÈNE

Par Mme ANNIE DEPAIGNE-DELAY et M. JEAN LECOMTE.

Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Une redétermination du spectre d'absorption du benzène liquide entre 5 et 8 μ, amène à examiner trois bandes fortes ou moyennes, que d'autres auteurs considèrent comme provenant de combinaisons entre deux vibrations fondamentales. Tout en ne rejetant pas cette explication, nous montrons qu'elle n'est pas la seule possible, et que ces trois bandes peuvent également s'attribuer à trois vibrations interdites dans le cas de la molécule de benzène (à cause de sa symétrie élevée), mais permises avec des molécules telles que $C_5^{12} C^{13} H_6$ (obtenues avec l'isotope C^{13}). On indique, en étudiant le spectre de la pyridine, qui possède exactement les mêmes masses et la même symétrie que les molécules $C_5^{12} C^{13} H_6$, que l'on trouve, dans notre région, le même nombre de bandes fortes que pour le benzène.

Il existe de nombreux travaux sur le spectre d'absorption infrarouge du benzène, mais les dérivés mono et disubstitués, dans la région de 5 à 8 μ (2 000 à 1 250 cm^{-1}) ont été assez peu étudiés ou seulement avec une dispersion insuffisante. D'autre part, comme certaines incertitudes se manifestent dans l'attribution des vibrations du noyau benzénique, il nous a semblé que l'on pouvait reprendre l'étude de ces substances. Cette première Partie s'occupera du benzène, et la deuxième Partie concernera les dérivés mono et disubstitués (1).

Nous avons utilisé un spectromètre enregistreur à prisme de fluorine qui sera décrit dans un autre recueil [1], et qui permet, dans toute la zone spectrale étudiée (5 à 8 μ), de fixer la position des bandes bien marquées avec une précision de 0,01 μ environ. L'erreur peut s'élever à 0,05 μ ou 0,1 μ s'il s'agit de bandes larges ou mal indiquées.

Position des bandes d'absorption du benzène. — Nous nous bornerons à donner la bibliographie pour la région étudiée (5 à 8 μ), mais nous donnerons les nombres aussi bien pour l'état liquide que pour l'état de vapeur.

Nous ne citerons que pour mémoire le travail de Julius (1892) [2] à l'état liquide. Une dispersion assez faible correspond aux recherches de Coblentz (1905) [3] pour l'état liquide, de Purvis (1923) liquide et vapeur [4], Daugherty (1924) liquide [5], Lambert et Lecomte (1932) liquide [6], Titeica (1933) vapeur [7]. Une précision un peu meilleure se trouve dans les résultats de Bell (1927) liquide [8] et de Plum (1937) liquide [9]. Les travaux de Kettering et Sleator (1933) et de Barnes et Brattain (1935) [10], tous deux sur la vapeur,

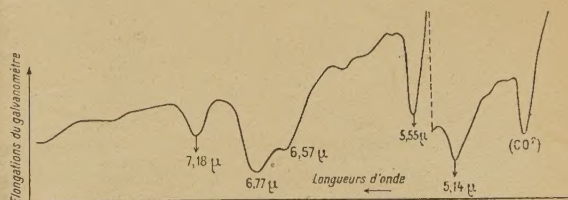


Fig. 1. — Enregistrement du spectre du benzène sous 0,1 mm.

(1) Des résumés ont été publiés dans les *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, 1944, **218**, p. 935-937 et **219**, p. 238-240.

correspondent à une classe supérieure. En utilisant, non plus un spectromètre à prisme comme les auteurs précédents, mais un spectromètre à réseau, Silverman a pu résoudre complètement la région de 6,75 μ (liquide et vapeur) [12]. L'étude la plus complète reste celle de Angus, Bailey, Hale, Ingold, Leckie, Raisin, Thompson et Wilson (1936) [13], qui ont travaillé sur le benzène léger et lourd, avec une dispersion moyenne, mais en faisant des mesures très soignées.

Dans la région qui nous intéresse, on arrive ainsi à fixer l'existence d'une dizaine de bandes d'absorption, dont quelques-unes sont très fortes, puisqu'elles apparaissent déjà sous une faible épaisseur (*fig.* 1). Le tableau suivant va montrer qu'il existe, dans l'ensemble, une concordance suffisante entre les positions des maxima donnés par les différents auteurs, pour le benzène liquide (longueurs d'onde en μ).

Pour les très nombreuses études, faites au moyen de l'effet Raman, on se reportera aux articles d'ensemble de Angus et de ses collaborateurs [13], ou de Kohlrausch et Wittek [14], qui résument les données les plus récentes.

Coblentz.	Bell.	Daugherty.	Lambert-Lecomte.	Angus et collaborateurs.	Mesures actuelles.	
4,4	–	4,43	–	4,49 (m)	4,51 (m)	2217 cm^{-1}
4,9	5,12	5,06	–	5,09 (m)	5,09 (F)	1964
5,5	5,51	5,58	–	5,52 (F)	5,51 (F)	1814
–	–	–	–	5,99 (f)	5,94 (m)	1683
6,25	6,22	6,20	–	6,23 (F)	6,16 (m)	1623
–	–	–	–	6,31 (F)	6,39 (m)	1564
–	–	–	–	6,54 (f)	6,57 (m)	1522
6,75	6,69	6,74	6,77	6,75 (TF)	6,77 (TF)	1477
7,25	7,26	7,16	7,32	7,24 (m)	7,18 (m)	1392
7,8	7,64	–	7,89	7,70 (f)	7,67 (f)	1302
–	8,0	–	–	–	8,08 (f)	1237

Symétrie de la molécule de benzène. — On a cherché d'abord à savoir quelle était la symétrie à attribuer à la molécule de benzène. Les auteurs sont d'accord pour admettre, à la suite des études faites au moyen de l'absorption infrarouge, de l'effet Raman et d'autres méthodes physico-chimiques, que la molécule est sensiblement plane. Les divergences se rencontrent à propos de la symétrie à adopter. Parmi les nombreux schémas, qui ont été proposés pour représenter la molécule de benzène, nous citerons ceux de Dewer, Clauss, Ladenburg, Thiele, Baeyer, dont nous ne nous occuperons pas ici, et celui de Kékulé, bien connu de tous, qui conduit à une symétrie ternaire (D_{3h}).

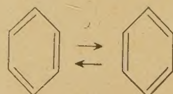


Fig. 2.

Actuellement, *c'est avec une symétrie du type* D_{6h} (*qui suppose l'équivalence des liaisons entre les atomes de carbone*) *que s'expliquent le mieux les résultats des spectres moléculaires.* Nous rappellerons rapidement les raisons qui justifient cette conception, d'ailleurs aisément conciliable avec la notation chimique classique en supposant qu'il existe une résonance entre deux formes moléculaires différentes du type Kékulé (*fig.* 2). Pour le benzène seul, les arguments ne sont pas excellents : en effet, avec la symétrie D_{6h}, il ne devrait y avoir aucune concordance entre les raies de diffusion et les bandes d'absorption. Or, en réalité, au moins pour le liquide, on mesure, dans chaque phénomène, des raies correspondant à des modes de vibration qui devraient être interdits. Ce résultat se trouverait plutôt en accord avec une symétrie D_{3h}, qui permet sept fréquences communes. C'est l'imprécision des mesures dans l'infrarouge, qui a rendu difficiles les conclusions au début des études : on ne pouvait pas affirmer que les concordances étaient fortuites ou non. Maintenant, la précision est bien meilleure, et conduit à la certitude que ces concordances ne proviennent pas d'erreurs expérimentales.

Il en découle que, si l'on étudiait le benzène seul à l'état liquide, on serait incapable de dire si l'on doit choisir D_{3h} ou D_{6h} pour représenter la symétrie de la molécule. Par contre, des arguments décisifs en faveur d'une symétrie D_{6h}, réelle ou supposée, sont fournis par l'étude des dérivés disubstitués 1.4 et tétrasubstitués 1.2.4.5. Si les substituants sont identiques, avec la symétrie D_{6h}, il ne doit exister aucune concordance entre les fréquences des raies de diffusion et celles des bandes d'absorption. Dès lors, chacun des deux spectres doit être beaucoup plus pauvre en raies que ceux des isomères 1.2 et 1.3 d'une part, 1.2.3.4 et 1.2.3.5 d'autre part, ce que l'expérience confirme pleinement. Avec la symétrie D_{3h}, on s'attendrait à observer un nombre égal de fréquences pour chacun des isomères.

L'étude des dérivés mono, tri, penta et hexasubstitués ne permet pas d'avancer la question.

D'ailleurs, avec les derniers, supposés symétriques, on retombe sur le cas du benzène lui-même.

Modes de vibration du benzène. Vibrations fondamentales. — Nous admettrons l'existence d'un axe de symétrie sénaire, de sorte que le modèle à 12 masses vibrantes, représentant la molécule de benzène, possède 30 modes de vibration, dont

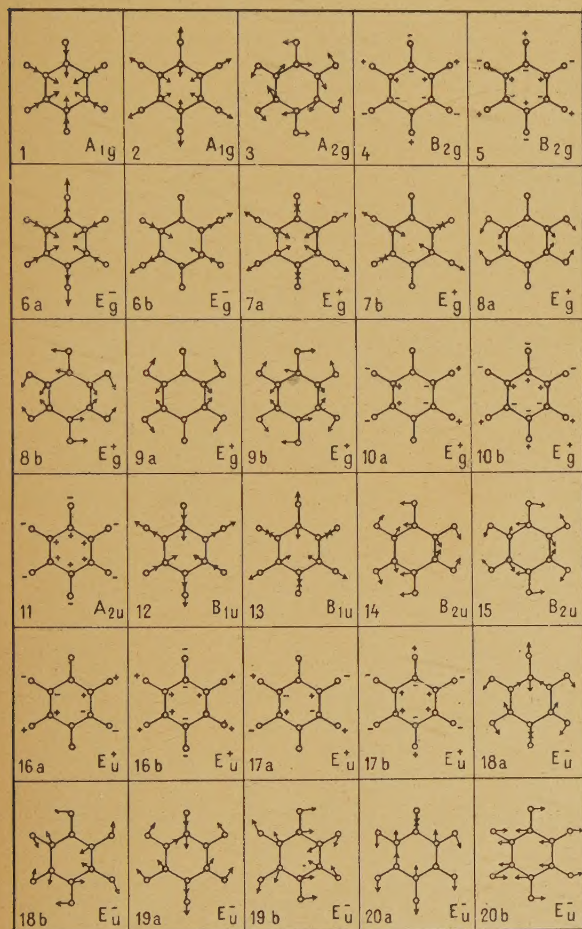


Fig. 3. — Modes de vibrations du benzène (suivant Wilson); *lire* : $6ab\,E_g^+$; $10ab\,E_g^-$.

seulement 20 sont distincts. 7 d'entre eux donnent naissance à des raies Raman, 4 à des bandes infrarouges et 9 se présentent comme inactifs à la fois dans l'absorption et la diffusion. Aucune fréquence ne doit être commune à l'infrarouge et à l'effet Raman.

La figure 3 donne les schémas de ces 30 modes de vibration avec la notation de Wilson (sur la manière de les interpréter et de les obtenir facilement, *voir* J. Cabannes [15]). Les vibrations dégénérées portent le même numéro (*a* et *b*). Nous avons ajouté l'indication des classes de symétrie A, B ou E, cette dernière correspondant aux vibrations dégénérées. Les indices *g* et *u*, ainsi qu'on le sait, indiquent respectivement des vibrations symétriques ou antisymétriques par rapport au centre de symétrie; les indices 1 ou 2 se rapportent à des vibrations symétriques ou antisymétriques vis-à-vis de l'un des axes binaires, compris dans le plan de la figure; les signes + ou — montrent qu'il s'agit de vibrations dégénérées, symétriques ou antisymétriques relativement à l'axe sénaire, perpendiculaire au plan de la figure, considéré comme un axe binaire.

Les auteurs sont actuellement bien d'accord sur l'identification des fréquences Raman et des modes de vibration, grâce aux mesures sur la dépolarisation des raies. Pour l'infrarouge, il n'existe également aucune ambiguïté, d'une part en utilisant le contour des bandes (pour l'état de vapeur) en l'absence de leur structure fine qui n'a pas encore été résolue et, d'autre part, le spectre de C_6D_6. Voici le résumé de ces attributions :

	Nombres d'onde (cm^{-1}).	Mode de vibration.	Classe de symétrie.
Raman	606	6*ab*	E_g^-
	850	10*ab*	E_g^-
	992	1	A_{1g}
	1176	9*ab*	E_g^+
	1584	8*ab*	E_g^+
	3047	7*ab*	E_g^+
	3063	2	A_{1g}
Infrarouge	671	11	A_{2u}
	1037	18*ab*	E_u^-
	1475	19*ab*	E_u^-
	3080	20*ab*	E_u^-

Par contre, pour les vibrations inactives dans l'absorption et dans la diffusion, il existe de grandes divergences entre les attributions des fréquences par les différents auteurs. C'est bien compréhensible, puisqu'elles n'ont pas pu être mesurées effectivement. On essaie alors de les déterminer :

a. par le calcul, en utilisant, dans les équations donnant les fréquences inactives, les forces de rappel entre les atomes, déterminables au moyen d'autres vibrations;

b. en recourant à la règle du produit de Teller-Redlich qui permet, dans le cas de molécules isotopiques, d'obtenir une correspondance entre les produits des fréquences des vibrations appartenant à une même classe;

c. en identifiant les bandes moyennes ou faibles avec des combinaisons de fréquences, qui peuvent, précisément, comprendre des fréquences interdites. Les combinaisons de fréquences permises ne sont pas très nombreuses en raison de la symétrie élevée de la molécule : demeurent interdits en absorption tous les harmoniques ou toutes les combinaisons qui ne conduisent pas à des vibrations des types A_{2u} ou E_u^-.

Voici un tableau, déjà reproduit par d'autres auteurs [13], qui indique les combinaisons permises et la direction du moment électrique de la vibration résultante :

$A_{1g} + A_{2u}$	M_z	$A_{1g} + E_u^-$	$M_\perp$
$E_g^+ + E_u^+$	M_z	$B_{2g} + E_u^+$	$M_\perp$
$E_g^- + E_u^-$	M_z	$B_{2u} + E_g^+$	$M_\perp$
$B_{1u} + B_{2g}$	M_z	$A_{2u} + E_g^-$	$M_\perp$
$B_{1u} + E_g^+$	$M_\perp$	$E_u^+ + E_g^-$	$M_\perp$
$A_{2g} + E_u^-$	$M_\perp$	$E_g^+ + E_u^-$	$M_\perp$

L'analyse précédente montre que l'on prévoit, dans notre région spectrale, une seule bande fondamentale, alors qu'en accord avec les autres auteurs, nous avons mesuré plusieurs bandes fortes ou très fortes.

Pour interpréter les résultats obtenus, Angus et ses collaborateurs [13] ont pensé que tous les maxima, sauf celui de 1 475 cm^{-1}, s'expliquaient par des combinaisons de fréquences. Cette conclusion doit être exacte pour un certain nombre de bandes faibles, mais, pour des bandes fortes, comme celles de 1 392, 1 522 et 1 814 cm^{-1}, elle ne représente pas, à notre sens, la seule explication possible. Ces maxima apparaissent déjà assez fortement sous une épaisseur de 0,01 mm et ils sont très intenses sous 0,1 mm. Pour cette raison, nous pensons que les vibrations interdites, respectivement 15 (B_{2u}), 3 (A_{2u}) et 14 (B_{2g}) doivent jouer un rôle important.

Kohlrausch et d'autres auteurs ont donné un ordre de grandeur qui paraît en accord avec les fréquences mesurées.

	15 (B_{2u}). (cm^{-1}).	3 (A_{2g}). (cm^{-1}).	14 (B_{2u}). (cm^{-1}).
Kohlrausch.......	1320	1400	–
Autres auteurs...	1100–1145	1200–1250	1700–1800
Observé.........	1392	1522	1814

Si la symétrie du benzène était rigoureusement sénaire, on ne devrait pas retrouver de bandes correspondant à ces vibrations. D'autres auteurs, en particulier Angus et ses collaborateurs, ont déjà montré que, pour d'autres modes de vibration, on observait des concordances non fortuites entre Raman et infrarouge, qui n'auraient pas dû exister. On en déduit que la symétrie du benzène, à l'état liquide, n'est pas rigoureusement sénaire, ce qui lève les interdictions. Les auteurs rapportent, généralement, cette dissymétrie à la présence de forces intermoléculaires dans le liquide. Cette interprétation nous semble exacte, mais, à notre sens, elle n'est peut-être pas la seule.

Supposons, en effet, que l'isotope C^{13}, qui se trouve dans une proportion d'un peu moins de 1 pour 100, s'associe avec des atomes de carbone C^{12}, pour donner des molécules de benzène $C_5^{12}C^{13}H_6$. Ces dernières ne possèdent plus que la symétrie C_{2v} (un axe binaire compris dans le plan de la molécule) et les interdictions se trouvent levées. Chaque fois qu'il y a un atome de C^{13}, il utilise ainsi cinq atomes de C^{12}, ce qui augmente pratiquement la proportion de molécules isotopiques entre 4 et 5 pour 100. Il est certain que cette proportion, en apparence faible, suffit à expliquer l'intensité considérable des bandes mesurées. (On trouve ainsi qu'une proportion de 1 pour 100 de toluène dans le benzène fait apparaître assez fortement certaines bandes caractéristiques du toluène.) D'autre part, Angus et ses collaborateurs, ayant étudié le benzène à l'état de vapeur (sous 4 cm de pression dans une colonne de 45 cm de longueur) indiquent l'existence d'une absorption assez prononcée aux environs des positions de 1 392 et 1 814 cm^{-1} que nous donnons pour le liquide. Cette épaisseur de vapeur correspond à une couche de liquide de 0,1 mm environ, c'est-à-dire comparable à celle que nous avons employée.

A l'état de vapeur, il ne peut plus être question d'actions intermoléculaires conduisant à une déformation de la molécule. Il semble donc que l'hypothèse d'une déformation de la molécule à l'état liquide ne suffit pas, à elle seule, pour rendre compte de la suppression des interdictions de certaines vibrations. A notre sens, il s'agit, pour l'état liquide, d'une superposition des deux phénomènes : actions intermoléculaires et molécules isotopiques. Le premier disparaît à l'état de vapeur, ce qui explique que, dans cet état, les bandes correspondant aux vibrations interdites donnent une absorption moins prononcée que pour l'état liquide.

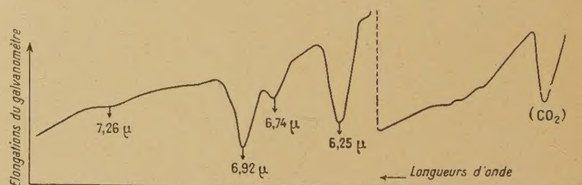


Fig. 4. — Enregistrement du spectre de la pyridine sous 0,1 mm.

Nous avons calculé, pour les modes de vibration 3, 14 et 15, le déplacement approximatif que l'on pourrait attendre pour des molécules $C_6^{13}H_6$ (le calcul direct se montrant impossible pour le type $C_5^{12}C^{13}H_6$). On trouve, respectivement : 13, 44 et 21 cm^{-1}, ce qui conduirait, pour des molécules $C_5^{12}C^{13}H_6$, à environ 2, 6,5 et 3,5 cm^{-1}. Ces nombres restent de l'ordre des erreurs expérimentales, de sorte que, pratiquement, les bandes des molécules isotopiques, avec un atome de C^{13}, doivent coïncider avec celles du benzène normal $C_6^{12}H_6$.

On peut vérifier, d'une manière très simple, sans choisir entre les deux hypothèses précédemment indiquées, que, de toutes manières, la molécule de benzène à l'etat liquide ne présente plus la symétrie élevée D_{6h}, en comparant son spectre à celui de la pyridine : C_5NH_5. On remarquera que cette molécule correspond, comme masses des vibrateurs et comme

symétrie, à ce que donnerait le composé $C_5^{12}C^{13}H_6$. Le spectre infrarouge de la pyridine, dans notre région, a été donné par Coblentz [3], avec une dispersion nettement plus faible que la nôtre. Nos résultats sont, d'ailleurs, dans l'ensemble, en accord avec les siens (*fig.* 4) ([1]).

Pour une épaisseur de liquide vraiment faible (moins de 0,01 mm), on trouve des bandes assez accusées, dont l'intensité indique qu'elles correspondent à des vibrations fondamentales. En comparant les spectres du benzène et de la pyridine, on relève les concordances suivantes (en cm^{-1}) :

Benzène	1392	1477	1522	1814
Pyridine	1290	1441	1481	1600

La pyridine donne encore les maxima suivants : 1 356 (m), 1 379 (m), 1 647 (f), 1 869 (m), 1 926 (m), 2 000 (f), 2 127 (f).

Les différences entre les nombres d'onde du benzène et de la pyridine tiennent à ce que les forces de liaison diffèrent, mais l'aspect du spectre permet facilement les rapprochements indiqués. L'un de nous, d'ailleurs, a montré [16], dans le spectre plus éloigné, que le spectre de la pyridine présente des bandes attribuables à des vibrations du noyau, qui sont interdites dans l'absorption avec une molécule aussi symétrique que le benzène. Pour la région qui nous intéresse, il semble qu'on aboutit ainsi à un excellent argument en faveur de l'attribution des bandes du benzène à des vibrations fondamentales qui seraient interdites dans le cas d'une symétrie sénaire rigoureuse.

Bandes de combinaison. — On peut maintenant essayer d'expliquer quelques-unes des bandes d'absorption faibles ou moyennes par des fréquences de combinaison, en tenant compte, bien entendu, des règles de sélection déjà indiquées. Un travail analogue a déjà été fait par Angus et ses collaborateurs [13], mais il ne nous paraît pas sans intérêt de le reprendre avec nos résultats expérimentaux (en cm^{-1}) :

		Observé.
$A_{1g} + A_{2u}$....	$992 + 671 = 1663$ cm^{-1}	1683
$E_g^+ + E_u^-$....	$606 + 1037 = 1643$	1623
$E_g^- + A_{2u}$....	$849 + 671 = 1520$	1522 (*)
$E_g^+ + E_u^-$....	$1178 + 1037 = 2215$	2217

(*) Confondu avec 3.

Le degré de certitude d'autres combinaisons possibles nous semble moins élevé, parce qu'elles font intervenir des vibrations interdites, dont on ne connaît pas la fréquence exacte. Certaines déductions nous paraissent néanmoins intéressantes à mentionner.

	Valeurs calculées d'après nos spectres (cm^{-1}).	Valeurs (cm^{-1}) adoptées par : Kohlrausch.	Autres auteurs.
Si l'on admet que la bande 1302 cm^{-1} représente la combinaison $E_g^+ + E_u^+$, on en déduit............. $E_u^+(17ab) = 1302 - 606 =$	696	690	845-1160
De même, avec $B_{1u} + B_{2g} = 1564$, on calcule pour B_{2g} (4), la valeur....................................... $1564 - 1003 =$	561	500	664
en adoptant pour B_{1u} le nombre 1003 généralement admis par les auteurs;			
D'une manière analogue, en prenant $E_g^+ + E_u^+ = 1964$ cm^{-1}, on en déduit........................... $E_u^+(16ab) = 1964 - 1584 =$	380	406	-

Dans l'état actuel de nos connaissances, il ne nous semble pas possible de pousser plus loin l'identification des bandes observées.

Rappelons en terminant que les nombres d'onde des vibrations inactives sont intéressants à connaître, non seulement en ce qui concerne les propriétés vibratoires du benzène, mais encore parce qu'ils entrent dans le calcul de certaines expressions thermodynamiques (entropie, chaleurs spécifiques, etc.), ou parce qu'ils se retrouvent parfois dans d'autres spectres (différences de fréquences constantes entre des bandes ultraviolettes par exemple).

([1]) Au cours de la correction des épreuves, nous venons d'avoir connaissance du travail de Ch. Kline Jr. et J. Turkevich, *J. Chem. Physics*, 1944, 12, p. 300-309, sur le spectre d'absorption de la pyridine à l'état de vapeur.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mlle A.-M. Vergnoux, Dr H. Lenormant et J. Lecomte, *Cahiers de Physique* (sous presse).
[2] W. H. Julius, *Versl. K. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1892, **1**, p. 1-49.
[3] W. W. Coblentz, *Phys. Rev.*, 1905, **20**, p. 337-363; Investigations of infrared Spectra. *Publ. Carnegie Inst.*, n° 35, Washington, D. C. 1905.
[4] J. E. Purvis, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, 1923, **21**, p. 556-563.
[5] J. F. Daugherty, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, p. 1549-1557.
[6] P. Lambert et J. Lecomte, *Publ. sci. et techn. du Ministère de l'Air*, n° 34, 1933 (Paris, Gauthier-Villars); *Ann. de Physique*, 1932, **18**, p. 329-390.
[7] R. Titeica, *Bull. Soc. roumaine de Phys.*, 1933, **35**, p. 89-90.
[8] F. K. Bell, *J. Amer. chem. Soc.*, 1927, **47**, p. 2811-2815
[9] W. B. Plum, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 172-177.
[10] C. F. Kettering et W. W. Sleator, *Physics*, 1933, **4**, p. 39-49.
[11] R. B. Barnes et R. R. Brattain, *J. Chem. Phys.*, 1935 **3**, p 446-448.
[12] S. Silverman, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, p. 486-488.
[13] W. R. Angus, C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K, Ingold, A. H. Leckie, C. G. Raisin, J. W. Thompson, C. L. Wilson, *J. Chem. Soc. London*, 1936, p. 912-987.
[14] K. W. F. Kohlrausch et H. Wittek, *Sitzber. Akad, Wiss. Wien*, II *b*, 1941, **150**, p. 75-98; *Monatsh.*, 1941. **74**, p. 1-24.
[15] J. Cabannes, *Revue Scientifique*, 1942, **80**, p. 407-423.
[16] J. Lecomte, *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 501-505.

II. SPECTRES D'ABSORPTION DE DÉRIVÉS MONO ET DISUBSTITUÉS DU BENZÈNE

Par Mme Annie DEPAIGNE-DELAY et M. Jean LECOMTE.

Sommaire. — Nous donnons, entre 5 et 8 μ, les spectres d'absorption d'une cinquantaine de dérivés mono ou disubstitués du benzène qui, pour la plupart, n'avaient pas encore été mesurés dans notre région. En classant ces substances par ordre de poids moléculaire croissant, on voit apparaître, en passant de l'une à l'autre, des suites de bandes, que nous avons essayé d'identifier avec des modes de vibration déterminés. On obtient, ainsi, un ordre de grandeur pour les fréquences de plusieurs vibrations du benzène, inactives à la fois dans l'absorption et dans la diffusion, pour lesquelles les interdictions se trouvent levées lorsqu'on les passe à des dérivés mono ou disubstitués.

La première partie de cet exposé s'est occupée de l'absorption du benzène, de la symétrie de sa molécule et de ses modes de vibration. On a vu que les spectres moléculaires s'interprètent actuellement le mieux en admettant, pour la molécule de benzène, une symetrie sénaire (D_{6h}), de sorte que sur ses 20 vibrations distinctes, 7 donnent des raies Raman, 4 conduisent à des bandes infrarouges et 9 restent inactives dans les deux cas. En passant aux dérivés mono, di, etc., hexasubstitués, la symétrie des molécules examinées diminue et ces 9 dernières vibrations deviennent, on le sait, actives en partie ou en totalité dans la diffusion ou dans l'absorption. De cette manière, on peut obtenir une vérification des nombres d'onde proposés pour les vibrations inactives du benzène.

Au point de vue analytique, il semblait important de voir si la région choisie conduisait à des distinctions assez nettes entre homologues et isomères. Il existait donc un double intérêt à reprendre, d'une manière systématique, les mesures de l'absorption infrarouge des dérivés mono et disubstitués du benzène. Le spectromètre enregistreur à prisme de fluorine [1] qui nous avait déjà servi dans la première partie a été encore utilisé entre 5 et 8 μ. Il donne une dispersion meilleure que celle dont disposaient les auteurs des travaux antérieurs sur le même sujet, et dont nous donnerons un rapide aperçu.

Relativement aux dérivés mono ou disubstitués, il n'existe jusqu'ici, à notre connaissance, aucun travail d'ensemble. *Pour les dérivés monosubstitués*, nous passons sur les travaux de Coblentz 1905 [2] et de J. Lecomte 1937 [3], exécutés avec une dispersion trop faible. Pour les chloro, bromo et iodobenzènes, *voir* : Daugherty 1929 [4], Purvis 1923 [5], Plum 1927 [6]; pour le toluène et l'aniline, *voir* : Kettering et Sleator 1933 [7]; pour l'aniline et le benzonitrile, *voir* : Bell 1925 [10]. Pour l'aniline et le phénol, *voir* Hofstadter et Herman 1939 [9], pour le phénol, *voir* : Brattain [10]. Les études sur les *dérivés disubstitués* correspondent toutes à une trop faible dispersion (Coblentz 1905 [2], J. Lecomte 1938 [3], Coblentz et Stair 1935 [11], etc.).

Suivant l'usage, nous avons groupé les résultats en tableaux, où les positions des bandes sont indiquées par des traits, dont la hauteur est sensiblement proportionnelle à leur intensité On voit immédiatement qu'il existe des suites de bandes dont les fréquences se déplacent régulièrement, lorsque le

poids du substituant varie. Ces suites se déterminent, quand on passe d'un dérivé à un autre, en ayant égard non seulement à la position, mais encore à l'intensité des bandes. Généralement, comme on pouvait le prévoir, le déplacement est d'autant plus important que la variation du poids du substituant se présente comme plus grande.

1. **Dérivés monosubstitués.** — Ils correspondent à une symétrie assez faible C_{2v}, ce qui, d'une part, lève les dégénérescences qui existent dans le cas du benzène, et d'autre part, rétablit la concordance entre Raman et infrarouge. Sur les 30 modes de vibration que l'on prévoit pour un modèle à 12 masses (le substituant étant considéré comme ponctuel), 27 sont permis dans les deux phénomènes, 3 restant actifs seulement dans la diffusion et interdits dans

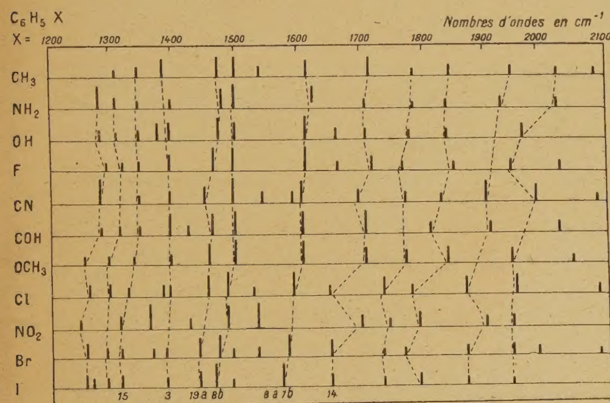


Fig. 1. — Dérivés monosubstitués du benzène.

l'absorption. Mais il arrive souvent que des vibrations, quoique permises, n'apparaissent pas parce que les bandes infrarouges ou les raies Raman correspondantes restent trop faibles pour se laisser observer. Souvent aussi, les intensités des bandes se présentent comme complémentaires dans les deux phénomènes, un fort maximum d'absorption pouvant ne correspondre qu'à une faible raie Raman et réciproquement. C'est pourquoi on ne saurait trop recommander d'étudier simultanément l'absorption et la diffusion. L'ensemble des résultats se trouve dans la figure 1.

L'identification d'un certain nombre de suites de raies Raman avec les modes de vibration a été donnée par Kohlrausch et Wittek [12]. Nous nous inspirerons de ces résultats en essayant de les compléter.

Suites identifiées.

Suites (cm^{-1})........	1308–1342	1377–1398	1436–1477
Modes de vibration...	15	3	19*a*
Suites (cm^{-1})........	1466–1499	1572–1615	1650–1721
Modes de vibration...	8*b*	8*a* + 7*b*	14

Les modes de vibration indiqués sont donnés suivant la notation de Wilson et représentés dans la figure 3 de la Ire Partie.

Les fréquences d'un certain nombre d'autres suites n'ont pas été attribuées à des modes de vibration fondamentaux. Cependant ces suites semblent assez régulières, bien que certaines restent incomplètes. Voici les nombres d'onde extrêmes entre lesquels elles varient suivant le substituant :

Suites (cm^{-1})........	1254–1291	1287–1319	1730–1785
	1790–1851	1862–1937	1941–2020

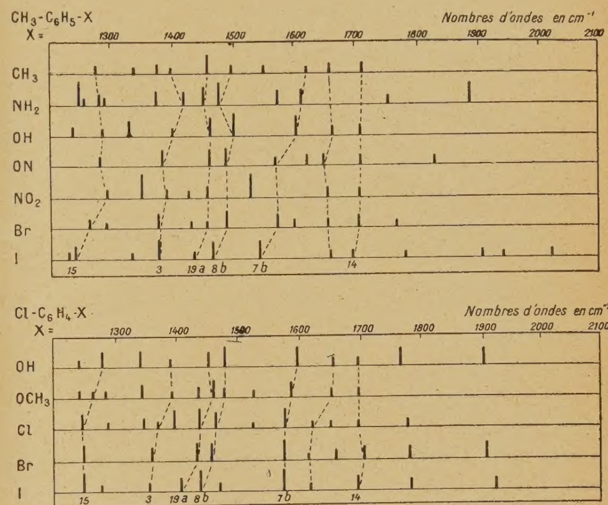


Fig. 2 et 3. — Dérivés disubstitués *ortho.*

Dans l'ensemble, l'influence du substituant reste assez faible, aussi les identifications ne peuvent-elles se faire qu'avec des modes de vibration faisant jouer au substituant un rôle peu important. Cette remarque permet de justifier les attributions. Par exemple :

La vibration 19 *ab*, permise en absorption dans le cas du benzène, se dédouble pour les dérivés monosubstitués en 19 *a* et 19 *b*. La première correspond à un mode de vibration où le substituant X prend une part assez faible à l'oscillation : par conséquent, sa fréquence se trouvera peu modifiée lorsque X variera. On prévoit, au contraire, pour 19*b* un changement important. La fréquence de la vibration 19 *ab* pour le benzène étant 1 475 cm^{-1}, les considérations précédentes engagent à choisir pour 19 *a* la suite 1 436-1 477 cm^{-1}. Cette attribution se justifie d'autre part par le fait que 19 *a* correspond à une raie Raman dépolarisée, et 19 *b* à une raie polarisée. Le même raisonnement se répète pour les autres suites.

La vibration 8 *ab*, interdite en absorption pour le benzène, devient permise pour les dérivés monosubstitués par suite de la diminution de symétrie.

Elle se dédouble en 8 *a* et 8 *b*. Il en est de même pour 7 *ab*. Dans ce dernier cas, on notera qu'avec le benzène, il s'agit d'une vibration de valence C-H,

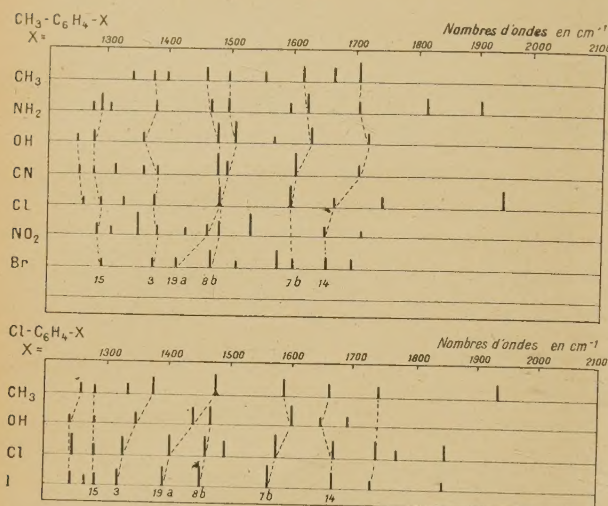


Fig. 4 et 5. — Dérivés disubstitués *méta*.

qui se situe vers 3 000 cm^{-1}. Quand on remplace un des atomes d'hydrogène par le substituant X, l'une des vibrations (7 *a*) reste vers 3 000 cm^{-1}, tandis que l'autre (7 *b*) émigre dans notre région vers 1 600 cm^{-1}.

On peut remarquer que nous aboutissons à des suites plus nombreuses que celles indiquées par Kohlrausch. C'est que le spectre infrarouge comporte, en plus des bandes fondamentales, aussi des combinaisons et des harmoniques, alors que le spectre Raman donne presque exclusivement les vibrations fondamentales. Étant donné le nombre des combinaisons ou des harmoniques permis avec des composés présentant une symétrie aussi peu élevée que ces dérivés monosubstitués, l'attribution de fréquences harmoniques ou de combinaison à des séries de bandes risque d'être très arbitraire.

2. **Dérivés disubstitués.** — L'introduction, dans la molécule de benzène, de deux substituants en position ortho ou méta correspond à une diminution considérable de symétrie. Avec deux substituants identiques, elle devient C_{2v}, comme pour les dérivés monosubstitués. Si les deux substituants sont différents, le seul élément de symétrie de la molécule est son plan (C_s). Au contraire, les dérivés

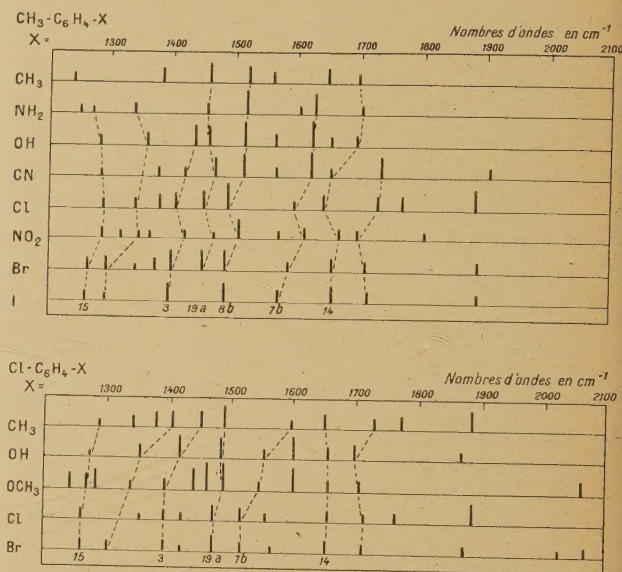


Fig. 6 et 7. — Dérivés disubstitués *para*.

para, lorsque les deux substituants sont identiques, conservent une symétrie plus élevée, comportant, en particulier, un centre (D_{2h}). Par conséquent, on peut s'attendre à un spectre plus pauvre en bandes. Ainsi les modes de vibration 3, 7 *b*, 8 *ab* deviennent interdits dans les dérivés para symétriques. Les résultats se trouvent dans les figures 2 à 7, où ils ont été classés suivant les modèles moléculaires CH_3—C_6H_4—X et Cl—C_6H_4—X, pour les trois positions : ortho, méta et para.

Kohlrausch [13] a donné l'analyse des spectres Raman des dérivés méta et para. Nous avons largement utilisé ses résultats.

Suites identifiées.

Dérivés ortho :							
Suites (cm^{-1}).........	1240–1293	1351–1420	1406–1462	1441–1501	1565–1519	1652–1663	1694–1712
Modes de vibration....	15	3	19 *a*	8 *b*	7 *b*	–	14
Dérivés méta :							
Suites (cm^{-1}).........	1247–1261	1282–1312	1321–1377	1396–1482	1460–1499	1564–1620	1655–1709
Modes de vibration....	–	15	3	19 *a*	8 *b*	8 *a* ou 7 *b*	14

Dérivés para :					
Suites (cm^{-1}).........	1255–1292	1297–1360	1376–1381	1396–1436	1447–1460
Modes de vibration....	15	–	–	3	19 *a*
Suites (cm^{-1}).........	1470–1517	1573–1650	1650–1695	1697–1736	–
Modes de vibration....	8 *b*	7 *b*	14	–	–

La plupart des produits dont nous disposions possédaient deux substituants différents, c'est pourquoi les spectres des dérivés para se présentent, en général, comme aussi riches en bandes que ceux des dérivés ortho et méta correspondants. Nous avons groupé, dans les tableaux de la figure 8,

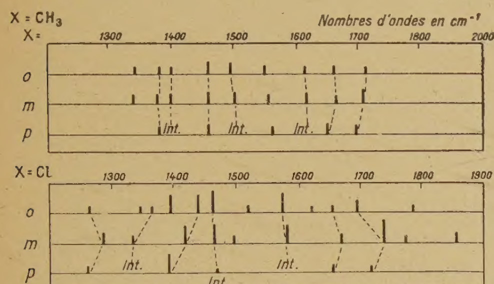


Fig. 8. — Dérivés disubstitués symétriques *para*.

les résultats relatifs aux dérivés correspondant à, deux substituants identiques, ce qui permet de faire ressortir plus nettement l'absence de certaines bandes d'absorption.

La vibration 3 du noyau benzénique est interdite pour le para-xylène et pour le para-dichloro-benzène. D'ailleurs la suite correspondante reste faible pour les dérivés dissymétriques.

Vibration 8 *b* : la bande trouvée pour le para-xylène à 1 517 cm^{-1} s'attribue à une vibration de déformation du groupement CH_3, et non à la vibration du noyau benzénique qui est interdite. Dans la même suite, la bande du para-dichloro-benzène se présente comme beaucoup plus faible que celles qui lui correspondent dans l'ortho et le méta-dichloro-benzène : il s'agit peut-être de la coïncidence fortuite d'un harmonique ou d'une bande de combinaison.

Vibration 7 *b* : elle manque, conformément à la théorie dans les spectres des para-xylène et para-dichloro-benzène.

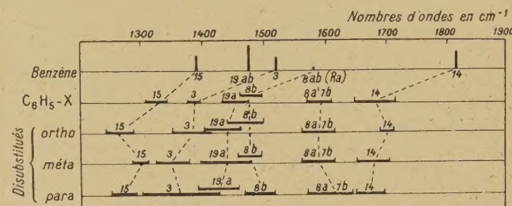


Fig. 9. — Comparaison entre les suites identifiées et les vibrations du benzène.

La figure 9 résume les attributions des vibrations aux suites observées et permet de se rendre compte des modifications de fréquence qu'éprouvent les vibrations du benzène, lorsque l'on passe à des dérivés mono ou disubstitués.

	Dérivés monosubstitués (cm^{-1}).	Dérivés disubstitués (cm^{-1})		
		ortho.	méta.	para.
$\delta(CH_3)$..........	1468	1462-1457	1462	1453-1460
» dans OCH_3.	1453	1441	–	1441-1460
$\delta(NH_2)$..........	1626	1574	1636 (large)	1602
$\delta(OH)$..........	1367	1333 (large)	1358 (large)	–
$\nu(CN)$..........	2242	2237	2242	2237
$\nu(NO_2)$..........	1363	1351	1357	1347
	1529	1529	1531	1508

Remarque. — Un certain nombre de maxima d'absorption échappent à la classification précédente. C'est que nous avons considéré, dans ce qui précède, les substituants comme des masses ponctuelles. En réalité, nous devons tenir compte des vibrations propres à ces substituants qui tombent dans notre région spectrale. Nous avons pu ainsi identifier : une vibration de déformation du groupement CH_3, qui se retrouve aussi dans le groupement OCH_3 : $\delta(CH_3)$, la vibration de déformation plane du groupement NH_2 : $\delta(NH_2)$, une vibration de déformation (plane ?) du groupement OH : δ(OH), la vibration de valence du groupement $C \equiv N$: ν(CN), la vibration de valence C=O dans le groupement aldéhyde COH : ν(CO); les deux vibrations de valence, symétrique et antisymétrique de valence du groupement NO_2 : $\nu(NO_2)$.

M. le Professeur Cabannes, Directeur du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, a bien voulu s'intéresser à ce travail et nous fournir les moyens matériels importants nécessaires à sa réalisation. Le Dr Lenormant a mis aussi à notre disposition le spectromètre réglé et mis au point par lui-même. Nous les prions d'agréer nos très sincères remerciements.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mlle A.-M. Vergnoux, Dr H. Lenormant et J. Lecomte, *Cahiers de Physique* (sous presse).

[2] W. W. Coblentz, *Phys. Rev*, 1905, **20**, p. 337-363; Investigations of infrared Spectra. *Publ. Carnegie Inst.*, no 35, Washington, D. C. 1905.

[3] J. Lecomte, *J. de Physique*, 1937, **8**, p. 489-497; 1938, **9**, p. 13-27.

[4] J. F. Daugherty, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, p. 1549-1557.

[5] J. E. Purvis, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, 1923, **21**, p. 556-563.

[6] W. B. Plum, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 172-177.

[7] C. F. Kettering et W. W. Sleator, *Physics*. 1933, **4**, p. 39-49.

[8] F. K. Bell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **47**, p. 2192-2206; 1935, **57**, p. 1023-1025.

[9] W. R Hofstadter et R. C. Herman, *J. Chem. Phys.*, 1937, **7**, p. 802-804.

[10] R. R. Brattain, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 298-299.

[11] W. W. Coblentz et R. Stair, *Bull. of Stand. J. Res.*, 1935, **15**, p. 295-316.

[12] K. W. F. Kohlrausch et H. Wittek, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, II *b*, 1941, **150**, p. 75-98; *Monatsh.*, 1941, **74**, p. 1-24.

[13] K. W. F. Kohlrausch et O. Paulsen, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, II *b*, 1939, **147**, p. 344-365; *Monatsh.*, 1939, **72**, p. 268-289.

[14] E. Herz et K. W. F. Kohlrausch, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, II *b*, 1942, **151**, p. 109-122; *Monatsh.*, 1942, **74**, p. 175-188.

PROPAGATION DES CHARGES ÉLECTRIQUES SUR LES PELLICULES FAIBLEMENT CONDUCTRICES « PROBLÈME PLAN »

Par G. DESTRIAU,
Faculté des Sciences de Poitiers.

Sommaire. — Dans une étude précédente sur les ondes de brillance en électrophotoluminescence, on observait des décalages anormaux si les électrodes étaient insuffisamment conductrices; pour obvier à cet inconvénient il avait été nécessaire de recourir à des électrodes liquides de conductibilité élevée.
L'auteur étend aux électrodes circulaires l'étude théorique des pellicules faiblement conductrices, problème qu'il avait traité dans cette revue dans le cas d'une propagation linéaire. Il montre qu'on peut avoir ici des décalages importants entre la tension au centre et la tension à la périphérie, bien que la chute de tension soit insignifiante. L'expérience confirme les prévisions du calcul.

Introduction. — L'étude de la propagation des [c]harges électriques sur les pellicules faiblement [c]onductrices a déjà fait l'objet d'une publication [d]ans cette revue (1). La propagation y était consi[dé]rée dans une seule direction, la pellicule conduc[tr]ice jouant le rôle d'un conducteur dont la dimen[si]on transversale était petite devant la dimension [lo]ngitudinale. J'ai montré qu'il était possible [d']obtenir des vitesses de propagation extrêmement [le]ntes susceptibles d'être rendues visibles par les [p]hénomènes d'électrophotoluminescence. Dans le [c]as de différences de potentiel sinusoïdales, on [o]btient théoriquement des phénomènes d'ondes [st]ationnaires, mais pratiquement, grâce à l'amor[ti]ssement considérable, la différence de potentiel [e]fficace, loin de l'extrémité, devient sensiblement [u]ne fonction exponentielle de l'abscisse. L'une [d]es propriétés remarquables de ces pellicules est [d']amortir plus considérablement les harmoniques, [e]nfin lorsqu'une telle pellicule constitue l'armature [d']un condensateur plan, la capacité, lorsque la [lo]ngueur de la pellicule augmente indéfiniment, [t]end vers une limite C_∞ telle que

$$C_\infty = C_1 \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi};$$

C_1, capacité par unité de longueur;
[λ], longueur d'onde.

Tout se passe comme si les charges se propageaient [u]niquement sur la longueur $\frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi}$, c'est-à-dire,

$$\frac{\sqrt{2}}{4\pi} \times 2\pi \sqrt{\frac{8\pi e \varepsilon}{K\rho\omega}} = \sqrt{\frac{4\pi e \varepsilon}{K\rho\omega}};$$

[ρ], résistivité de la pellicule, d'épaisseur ε;

K, constante diélectrique de l'isolant d'épaisseur e;
ω, pulsation.

Au cours d'une étude récente sur les ondes de brillance en électrophotoluminescence (2), l'interprétation de certaines anomalies m'a conduit à revoir ce problème dans le cas plus général où la propagation, au lieu d'être linéaire, s'effectue également dans toutes les directions du plan.

Équation différentielle de la propagation. — Considérons une pellicule plane peu conductrice, de résistivité ρ, d'épaisseur ε séparée d'une lame métallique bonne conductrice par une lame isolante d'épaisseur e de constante diélectrique K.

En désignant toujours par C_1, R_1, L_1 la capacité, la résistance et la self par unité de longueur, on a les équations générales classiques

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = R_1 i + L_1 \frac{\partial i}{\partial t}, \tag{1}$$

qui exprime la loi d'Ohm et

$$C_1 \frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial x}, \tag{2}$$

obtenue en exprimant de deux façons différentes l'accroissement de charge dans le temps dt d'un élément de la pellicule.

Nous supposerons que les charges sont amenées par une électrode annulaire, ainsi par raison de symétrie les surfaces équipotentielles sont des circonférences concentriques à cette couronne, la différence de potentiel V entre un point de la pellicule et l'électrode métallique est une fonction du temps t et de la distance r de ce point au centre de la couronne. Par ailleurs, en négligeant ici les

(1) G. Destriau, *Journal de Physique*, 1943, p. 239.

(2) G. Destriau et J. Mattler, *Journal de Physique*, 1945, p. 227.

effets de la self-induction, il vient simplement

$$-\frac{\partial V}{\partial r} = R_1 i,$$

$$C_1 \frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial r}.$$

Mais

$$C_1\,\mathrm{d}r = K\frac{2\pi r\,\mathrm{d}r}{4\pi e},$$

$$C_1 = \frac{Kr}{2e};$$

de même

$$R_1\,\mathrm{d}r = \rho\frac{\mathrm{d}r}{2\pi r\varepsilon},$$

$$R_1 = \frac{\rho}{2\pi\varepsilon r}.$$

On obtient ainsi

$$-\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\rho}{2\pi\varepsilon r} i \qquad \text{et} \qquad \frac{Kr}{2e}\frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial r}, \qquad (2\,bis)$$

d'où

$$-\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial V}{\partial r}\right) = \frac{\rho}{2\pi\varepsilon}\frac{\partial i}{\partial r},$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial V}{\partial r}\right) = \frac{K\rho}{4\pi e\varepsilon} r\frac{\partial V}{\partial t},$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{K\rho}{4\pi e\varepsilon}\frac{\partial V}{\partial t}.$$

Posons

$$\frac{K\rho}{4\pi e\varepsilon} = 2A^2.$$

On a finalement

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r} = 2A^2\frac{\partial V}{\partial t}. \qquad (3)$$

Cas d'une tension constante appliquée entre l'électrode annulaire et la plaque métallique. — Soit (a) le rayon moyen de l'électrode annulaire $V = V_0$ pour $r = a$ quel que soit t et $V = 0$ pour r quelconque et $t = 0$.

On a comme solution particulière de l'équation (3)

$$V = J_0(\lambda_n r)\,e^{-\frac{\lambda_n^2 t}{2A^2}}, \qquad (4)$$

dans laquelle λ_n est une constante (homogène à l'inverse d'une longueur) et J_0 la fonction de Bessel d'ordre zéro. On a en effet

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} = \frac{\mathrm{d}^2 J_0(\lambda_n r)}{\mathrm{d}r^2}\,\mathrm{Exp.},$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{\lambda_n^2}{2A^2} J_0(\lambda_n r)\,\mathrm{Exp.},$$

$$\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\mathrm{d}J_0(\lambda_n r)}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{Exp.}$$

En portant ces valeurs dans l'équation (3), on obtient

$$\frac{\mathrm{d}^2 J_0(\lambda_n r)}{\mathrm{d}r^2} + \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}J_0(\lambda_n r)}{\mathrm{d}r} + \lambda_n^2 J_0(\lambda_n r) = 0,$$

c'est-à-dire en posant $\lambda_n r = Z$

$$\frac{\mathrm{d}^2 J_0(Z)}{\mathrm{d}Z^2} + \frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}J_0(Z)}{\mathrm{d}Z} + J_0(Z) = 0,$$

équation à laquelle satisfait bien la fonction Bessel d'ordre zéro [3]. La solution générale e donc de la forme

$$V = V_0\left[1 - \Sigma N_n J_0(\lambda_n r)\,e^{-\frac{\lambda_n^2 t}{2A^2}}\right].$$

La première condition limite $V = V_0$ pour $r =$ quel que soit t fournit

$$J_0(\lambda_n a) = 0.$$

On obtient ainsi les valeurs de λ_n en se rapporta aux tables des valeurs numériques des fonctio de Bessel.

On a successivement d'après ces tables $J_0 =$ pour

$$\lambda_1 a = 2{,}4048,$$
$$\lambda_2 a = 5{,}5200,$$
$$\lambda_3 a = 8{,}6537,$$
$$\lambda_4 a = 11{,}7915,$$
$$\lambda_5 a = 14{,}9309,$$
. . . .

La différence entre deux racines consécutiv tend rapidement vers π. Dès que $\lambda_n a$ est un pe élevé, on peut utiliser la valeur asymptotique

$$J_0(\lambda_n a) = \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda_n a}}\cos\left(\lambda_n a - \frac{\pi}{4}\right),$$

c'est-à-dire que les valeurs de $(\lambda_n a)$ qui annulent J tendent vers

$$\lambda_n a = n\pi - \frac{\pi}{4}.$$

Pour déterminer les coefficients N, la deuxièm condition limite ($V = 0$ pour r quelconque et t éga à zéro) fournit

$$\Sigma N_n J_0(\lambda_n r) = 1. \qquad (7$$

Ces coefficients se déterminent par une méthod analogue à celle utilisée pour le calcul des coefficient des développements harmoniques en série de Fourier On a la relation

$$(\lambda_n^2 - \lambda_p^2)\int_0^a r\,J_0(\lambda_n r)\,J_0(\lambda_p r)\,\mathrm{d}r$$
$$= a[\lambda_p J_0(\lambda_n a)\,J_0'(\lambda_p a) - \lambda_n J_0(\lambda_p a)\,J_0'(\lambda_n a)] \qquad (8$$

en y faisant $\lambda_p = 0$ et se rappelant que $J_0(0) = 1$ on obtient

$$\lambda_n\int_0^a r\,J_0(\lambda_n r)\,\mathrm{d}r = -a\,J_0'(\lambda_n a). \qquad (9$$

[3] Pour tout ce qui suit concernant les propriétés de fonctions de Bessel, on pourra se rapporter à la brochur de *Goudet* « Les fonctions de Bessel et leur application en physique », publication de l'École Normale supérieure.

Enfin

$$\int_0^a r J_0^2(\lambda_n r)\,dr = \frac{a^2}{2}[J_0^2(\lambda_n a) + J_0'^2(\lambda_n a)]. \quad (10)$$

Dans le cas particulier où $\lambda_n a$ et $\lambda_p a$ sont racines l'équation (6) (conformément à la première ndition), ces expressions se réduisant aux suivantes:

$$\int_0^a r J_0(\lambda_n r) J_0(\lambda_p r)\,dr = 0 \qquad \text{si } n \neq p \quad (8^{bis})$$

$$\int_0^a r J_0^2(\lambda_n r)\,dr = \frac{a^2}{2} J_0'^2(\lambda_n a). \quad (10^{bis})$$

Ceci posé, revenons à la condition (7), multiplions s deux membres de l'égalité par $rJ_0(\lambda_n r)$, puis tégrons de O à (a) toutes les intégrales du premier embre sont nulles, sauf celle qui a N_n pour coefcient, il reste donc

$$N_n \int_0^a r J_0^2(\lambda_n r)\,dr = \int_0^a r J_0(\lambda_n r)\,dr,$$

où, d'après (9) et (10 *bis*),

$$N_n \frac{a^2}{2} J_0'^2(\lambda_n a) = -\frac{a}{\lambda_n} J_0'(\lambda_n a),$$

$$N_n = -\frac{2}{\lambda_n a J_0'(\lambda_n a)}.$$

Mais

$$J_0'(\lambda_n a) = -J_1(\lambda_n a),$$

J_1 étant la fonction de Bessel d'ordre 1, on a donc

$$N_n = \frac{2}{\lambda_n a J_1(\lambda_n a)} \quad (11)$$

et finalement

$$V = V_0\left[1 - \sum \frac{2J_0(\lambda_n r)}{(\lambda_n a) J_1(\lambda_n a)} e^{-\frac{\lambda_n^2 t}{2A^2}}\right], \quad (12)$$

les valeurs de $\lambda_n a$ étant racines de $J_0 = 0$.

Pour le calcul numérique, on s'en remet aux tables pour les valeurs de $\lambda_n a$ et de J_1 correspondant aux premières racines de $J_0 = 0$ et pour les suivantes, on peut adopter les valeurs asymptotiques

$$\lambda_n a = n\pi - \frac{\pi}{4}$$

et

$$J_1(\lambda_n a) = \sqrt{\frac{2}{\pi \lambda_n a}} \cos\left(\lambda_n a - 2\frac{\pi}{4}\right),$$

c'est-à-dire

$$J_1(\lambda_n a) = (-1)^{n+1} \sqrt{\frac{2}{\pi\left(n\pi - \frac{\pi}{4}\right)}} \cos\frac{\pi}{4}$$

$$= \frac{(-1)^{n+1}}{\pi} \frac{1}{\sqrt{n - \frac{1}{4}}},$$

d'où

$$N_n = \frac{2}{\lambda_n a J_1(\lambda_n a)} = (-1)^{n+1} \frac{2\pi\sqrt{n - \frac{1}{4}}}{\pi\left(n - \frac{1}{4}\right)}$$

$$= (-1)^{n+1} \frac{4}{\sqrt{4n-1}}.$$

Cas d'une tension sinusoïdale. — Si l'on applique entre l'électrode annulaire et la plaque métallique une différence de potentiel sinusoïdale de pulsation ω et d'amplitude U_0, la différence de potentiel V entre la plaque métallique et l'un des points de la pellicule faiblement conductrice sera elle-même en régime permanent, une fonction sinusoïdale de pulsation ω. Cherchons donc une solution de la forme

$$V = U(r)\, e^{j\omega t},$$

avec $U(a) = U_0$ (j symbole complexe $\sqrt{-1}$).

L'équation fondamentale (3) fournit

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dU}{dr} = j 2 A^2 \omega U,$$

posons ici

$$\lambda^2 = -j 2 A^2 \omega, \qquad \lambda = A\sqrt{2\omega}\, e^{j\frac{3\pi}{4}}.$$

En prenant pour variable complexe

$$Z = A\sqrt{2\omega}\sqrt{-j}\, r,$$

on a

$$\frac{d^2 U}{dZ^2} + \frac{1}{Z}\frac{dU}{dZ} + U = 0,$$

U est donc fonction de la variable complexe Z, solution générale de l'équation différentielle à laquelle satisfont les équations de Bessel d'ordre zéro.

L'intégrale générale est

$$U = \alpha J_0(Z) + \beta N_0(Z),$$

α et β représentant deux constantes, J_0 et N_0 représentant respectivement les fonctions de Bessel et de Neumann d'ordre zéro.

Considérons la propagation de l'électrode annulaire vers le centre, pour $r = 0$, $z = 0$. Or, $N_0(0)$ est infini, comme U est nécessairement limité, on a donc $\beta = 0$ et il reste

$$U = \alpha J_0(Z).$$

Mais

$$J_0(x\sqrt{-j}) = M_0(x)\, e^{j\theta_0(x)}.$$

Les nouvelles fonctions M_0 et θ_0 se déduisent de l'étude des développements en série de J_0, on en a dressé des tables de valeurs numériques, on a donc ici

$$U = \alpha M_0(A\sqrt{2\omega}\, r)\, e^{j\theta_0(A\sqrt{2\omega}\, r)},$$

d'où

$$V = \alpha M_0(A\sqrt{2\omega}\, r)\, e^{j[\omega t + \theta_0(A\sqrt{2\omega}\, r)]}.$$

Mais pour $r = a$

$$V = U_0\, e^{j\omega t},$$

d'où

$$\alpha = \frac{U_0\, e^{-j\theta_0(A\sqrt{2\omega}\, a)}}{M_0(A\sqrt{2\omega}\, a)}$$

et, finalement,

$$V = U_0 \frac{M_0(A\sqrt{2\omega}\, r)}{M_0(A\sqrt{2\omega}\, a)}\, e^{j[\omega t - \theta_0(A\sqrt{2\omega}\, a) + \theta_0(A\sqrt{2\omega}\, r)]}. \quad (13)$$

Cette relation montre qu'à la distance r du centre, à l'intérieur de l'électrode annulaire ($r < a$), l'amplitude du potentiel est

$$U = U_0 \frac{M_0(A\sqrt{2\omega}\, r)}{M_0(A\sqrt{2\omega}\, a)} \quad (14)$$

et elle présente une différence de phase

$$\varphi = \theta_0(A\sqrt{2\omega}\, a) - \theta_0(A\sqrt{2\omega}\, r) \quad (15)$$

en arrière sur la tension à l'électrode annulaire.

En designant par U_1 et φ_1 les valeurs de ces quantités au centre ($r = 0$), on a

$$\frac{U_1}{U_0} = \frac{1}{M_0(A\sqrt{2\omega}\, a)} \qquad \text{et} \qquad \varphi_1 = \theta_0(A\sqrt{2\omega}\, a).$$

On en déduit ainsi notamment d'après les tables que

pour $\frac{U_1}{U_0} = 0{,}985$, on a $\varphi_1 = 0{,}16\,\frac{\pi}{2}$,

$= 0{,}81$, $= 0{,}58\,\frac{\pi}{2}$,

$= 0{,}51$, $= 1{,}07\,\frac{\pi}{2}$,

$= 0{,}29$, $= 1{,}54\,\frac{\pi}{2}$,

$= 0{,}16$, $= 1{,}98\,\frac{\pi}{2}$,

$= 0{,}087$, $= 2{,}44\,\frac{\pi}{2}$.

L'examen de ces résultats montre déjà que même avec des pellicules de conductibilité suffisante pour que $\frac{U_1}{U_0}$ soit voisin de l'unité, le décalage φ_1 est appréciable.

En posant $A\sqrt{2\omega}\, r = u$, et pour les valeurs élevées de (u), on peut utiliser les développements asymptotiques

$$M_0 = \frac{e^{\frac{u}{\sqrt{2}}}}{\sqrt{2\pi u}}\left(1 - \frac{1}{4\sqrt{2}\, u}\right)$$

et

$$\theta_0 = -\frac{\pi}{8} + \frac{u}{\sqrt{2}} - \frac{1}{8\sqrt{2}\, u} + \ldots$$

Courant limite de charge du condensateur. — On a vu (relation 2 *bis*) que

$$i = -\frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, r\, \frac{\partial V}{\partial r},$$

mais V est la partie imaginaire de l'expression (13) on a donc en posant toujours

$$u = A\sqrt{2\omega}\, r \qquad \text{et} \qquad u_a = A\sqrt{2\omega}\, a,$$

$$\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{d}{dr}\left\{ U_0 \frac{M_0(u)}{M_0(u_a)} \sin[\omega t - \theta_0(u_a) + \theta_0(u)] \right\} = A\sqrt{2\omega}\, \frac{d}{du}\left\{ \ldots \right\},$$

d'où

$$i = -\frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, r\, \frac{U_0}{M_0(u_a)}\, A\sqrt{2\omega} \times \left\{ \frac{dM_0(u)}{du} \sin[\omega t - \theta_0(u_a) + \theta_0(u)] + M_0(u) \frac{d\theta_0(u)}{du} \cos[\omega t - \theta_0(u_a) + \theta_0(u)] \right\}.$$

Le courant de charge i_a s'obtient en faisant $u = u_a$ dans l'expression précédente, d'où

$$i_a = -\frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, a\, \frac{U_0 A\sqrt{2\omega}}{M_0(u_a)} \left\{ \left|\frac{dM_0(u)}{du}\right|_{u=u_a} \sin\omega t + M_0(u_a) \left|\frac{d\theta_0(u)}{du}\right|_{u=u_a} \cos\omega t \right\}.$$

Son amplitude I_a est

$$I_a = \frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, a\, \frac{U_0 A\sqrt{2\omega}}{M_0(u_a)} \times \sqrt{\left|\frac{dM_0(u)}{du}\right|^2_{u=u_a} + M_0^2(u_a) \left|\frac{d\theta_0(u)}{du}\right|^2_{u=u_a}},$$

$$I_a = \frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, a\, U_0 A\sqrt{2\omega} \times \sqrt{\left|\frac{d}{du}[\operatorname{Log} M_0(u)]\right|^2_{u=u_a} + \left|\frac{d\theta_0(u)}{du}\right|^2_{u=u_a}}.$$

Si u croît indéfiniment, on a

$$M_0 \to \frac{e^{\frac{u}{\sqrt{2}}}}{\sqrt{2\pi u}}\left(1 - \frac{1}{4\sqrt{2}\, u}\right),$$

$$\theta_0 \to -\frac{\pi}{8} + \frac{u}{\sqrt{2}} - \frac{1}{8\sqrt{2}\, u},$$

$$\operatorname{Log} M_0 \to \frac{u}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2}\operatorname{Log} 2\pi - \frac{1}{2}\operatorname{Log} u + \operatorname{Log}\left(1 - \frac{1}{4\sqrt{2}\, u}\right),$$

$$\frac{d(\operatorname{Log} M_0)}{du} \to \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2u} + \frac{\frac{1}{4\sqrt{2}\, u^2}}{1 - \frac{1}{4\sqrt{2}\, u}},$$

$$\frac{d(\operatorname{Log} M_0)}{du} \to \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$\frac{d\theta_0}{du} \to \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{8\sqrt{2}\, u^2},$$

$$\frac{d\theta_0}{du} \to \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

D'où

$$I_a \to \frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, a U_0 A \sqrt{2\omega}.$$

Tout se passe comme si la capacité tendait vers
ı valeur limite C' telle que

$$I_a = C'\omega U_0,$$

'est-à-dire

$$C' = \frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, a \frac{A\sqrt{2}}{\sqrt{\omega}},$$

ette capacité est équivalente à celle d'un condenateur plan dont l'armature annulaire aurait (a) our rayon moyen et pour largeur l une quantité elle que

$$C' = K\frac{2\pi a l}{4\pi e} = \frac{2\pi\varepsilon}{\rho}\, a \frac{A\sqrt{2}}{\sqrt{\omega}},$$

$$l = \frac{4\pi\varepsilon e}{\rho}\,\frac{A\sqrt{2}}{K\sqrt{\omega}} = \frac{4\pi e\varepsilon}{K\rho}\sqrt{\frac{K\rho}{4\pi e\varepsilon}}\,\frac{1}{\sqrt{\omega}},$$

$$l = \sqrt{\frac{4\pi e\varepsilon}{K\rho\omega}}.$$

Tout se passe comme si la propagation s'effectuait ur cette longueur limite, on retrouve le résultat appelé au début de cette Note et trouvé antéeurement pour la propagation « linéaire ».

Vérifications expérimentales. — Pour vérifier es résultats ci-dessus, il est commode d'utiliser omme effet témoin l'une quelconque des actions lu champ électrique sur les substances luminesentes, c'est d'ailleurs l'excitation des cellules électrohotoluminescentes qui a fourni, accessoirement e motif de cette étude. Rappelons que pour cette xcitation, les substances baignent dans une huile solante entre deux électrodes planes dont l'une est métallique et l'autre formée d'une lamelle de mica dont la surface extérieure est rendue conductrice par une pellicule faiblement conductrice d'eau salée glycérinée puis séchée.

Il eût été intéressant, pour une même pellicule, de rapprocher les résultats obtenus en tension constante de ceux obtenus en tension sinusoïdale. Malheureusement, on peut se rendre compte que pour obtenir en tension constante une vitesse de propagation suffisamment lente, il faut des pellicules tellement peu conductrices que le coefficient d'amortissement en tension sinusoïdale rend toute mesure quantitative pratiquement impossible, la tension efficace étant alors presque nulle dès qu'on s'éloigne tant soit peu de l'électrode conductrice annulaire.

A titre d'exemple, pour une pellicule telle qu'en tension constante le potentiel au centre atteint la moitié de sa valeur limite en 6,5/100e de seconde, la tension efficace au centre, dans le cas d'une tension sinusoïdale de fréquence 50 p/sec, n'est que la 400e partie de la tension efficace à la périphérie au contact de l'électrode annulaire.

Qualitativement ce résultat est conforme aux résultats expérimentaux observés avec les cellules électrophotoluminescentes. On obtient des pellicules très peu conductrices en se servant de mica dont l'une des faces mouillées par une solution salée légèrement glycérinée puis séchée, est enfin essuyée, la faible conductibilité résiduelle suffit pour permettre de suivre visuellement, en tension constante, la propagation lente des charges sous forme d'une onde lumineuse annulaire mobile, excitée dans la masse de la substance luminescente noyée dans le diélectrique, mais si l'on applique une tension sinusoïdale, la luminescence reste localisée tout au bord de l'électrode annulaire dans une région qui ne dépasse pas 1 mm en largeur. Dans le cas ci-dessus, pour lequel la vitesse de propagation est trop rapide pour être facilement observée, la tension maximum à 5 mm de l'électrode annulaire est déjà réduite au quart, ce qui correspond à une illumination déjà bien faible en cette région.

Pour les pellicules plus conductrices, le rapport entre les tensions efficaces au centre et à la périphérie peut se déduire de mesures photométriques sur l'émission d'électrophotoluminescence dans ces régions. L'étude des décalages entre les tensions au centre et à la périphérie peut s'effectuer au moyen du même dispositif synchrone qui permettait d'analyser les ondes de brillance [4]. Il est difficile d'obtenir directement par les procédés indiqués une pellicule de conductibilité satisfaisante. Si la conductibilité est trop forte on peut estimer les décalages mais les tensions efficaces aux centres et à la périphérie sont trop voisines..., si la conductibilité est au contraire trop faible, les tensions efficaces au centre sont tellement faibles que la luminescence excitée y devient insignifiante, impossible en tout cas à déterminer avec précision, même en admettant pour la périphérie des tensions voisines des tensions de rupture du mica. Les données expérimentales sont donc nécessairement réduites mais permettent cependant de justifier pleinement l'étude théorique ci-dessus. Après diverses tentatives infructueuses, pellicules ou trop ou pas assez conductrices, j'ai pu finalement relever les résultats suivants :

Décalage entre le centre et la périphérie.	Rapport $\frac{U_1}{U_0}$.	
	Valeur théorique.	Valeur expérimentale.
0,32 $\frac{\pi}{2}$	0,94	0,9
1 $\frac{\pi}{2}$	0,55	0,65
2 $\frac{\pi}{2}$	0,15	0,2

[4] G. Destriau et J. Mattler, *Ibid.*

Il y a intérêt à réaliser pour cette étude des distances entre électrodes aussi faibles que possible, la capacité augmente et les phénomènes de propagation en sont plus nets, c'est pourquoi pour une même pellicule conductrice les décalages sont plus élevés lorsqu'au lieu d'exciter l'électrophotoluminescence on cherche simplement à produire une effluve dans une pellicule mince d'air. Du fait de l'ionisation intense du gaz, celui-ci se comporte comme suffisamment conducteur pour que l'épaisseur de diélectrique soit uniquement représentée par le mica. Ainsi lorsqu'on laisse une bulle d'air à l'intérieur d'une cellule électrophotoluminescente, celle-ci aux faibles tensions se détache en sombre sur la masse luminescente car, ainsi que j'ai eu l'occasion de le faire remarquer, le champ électrique dans la substance située sous la bulle est plus faible, mais aux tensions élevées il se produit dans la bulle une effluve dont la lueur violacée se distingue nettement de l'émission lumineuse du reste de la cellule, on se rend compte alors, à l'aide du montage synchrone, que les décalages entre le centre et la périphérie de la région située au-dessus de la bulle sont bien plus élevés que les décalages entre le centre et la periphérie sur l'ensemble de la cellule électrophotoluminescente.

Cette conductibilité élevée du gaz illuminé par l'effluve trouve sa confirmation dans l'expérience suivante : si l'on cherche à analyser les variations en cours de période de l'illumination du gaz, on trouve que les maxima correspondent précisément aux époques où la tension s'annule, il y a en somme un décalage de $\frac{\pi}{2}$ entre « l'onde de brillance » de l'effluve et le champ appliqué, le champ à l'intérieur du gaz ionisé est donc bien décalé de $\frac{\pi}{2}$ sur le champ extérieur, ce qui confirme sa grande conductiblité.

Conclusions. — L'étude de la propagation des charges électriques sur les pellicules faiblement conductrices dans le cas d'effets de self-induction négligeables est donc pleinement justifiée. Il en résulte notamment que dans toute étude synchrone nécessitant une électrode transparente, la conductibilité de celle-ci doit être largement prévue sinon, même avec une chute de tension relativement faible, il peut en résulter des décalages importants qui faussent les résultats obtenus.

Manuscrit reçu le 17 janvier 1946.

SUR LA MONTRE OSCILLANTE. II

Par P. MESNAGE.
Institut de Chronométrie de Besançon.

Sommaire. — Suite du travail paru sous le même titre [1] : l'oscillateur entretenu ou primaire est maintenant le balancier d'un chronomètre de marine, qui, attaché à une suspension bifilaire, constitue lui-même l'oscillateur secondaire. La vérification des formules théoriques est beaucoup mieux approchée dans le cas présent qu'avec une montre. Par contre les observations faites sur la *stabilité des régimes d'oscillations* ainsi que sur des phénomènes d'*hystérésis de fréquence* font apparaître le fait suivant : dans certaines circonstances un écart très petit entre les conditions initiales du mouvement entraîne des différences profondes entre les régimes permanents qui s'établissent par la suite.

Mes premières expériences [1] m'avaient amené à conclure à l'utilité de les reprendre en remplaçant la montre par un chronomètre de marine. Cet instrument dont le balancier est presque parfaitement isochrone grâce à la conformation du spiral, réalise avec une grande approximation le schéma de l'oscillateur linéaire. En outre son entretien consiste en impulsions quasi instantanées au passage une fois sur deux par la position d'équilibre. Ces caractères, joints à la perfection avec laquelle il est construit en font un appareil de choix pour éprouver la validité de théories des oscillateurs dont les hypothèses permettent des calculs explicites et des prédictions quantitatives.

Les observations faites avec une montre oscillante ont indiqué des écarts systématiques par rapport à la théorie linéaire des oscillations à 2 degrés de liberté dont l'un est entretenu par une résistance

[1] *Journal de Physique*, novembre 1944, volume V, p. 262.

négative. Avec un chronomètre ces écarts sont, comme prévu, considérablement réduits et la théorie linéaire donne une représentation quasi parfaite de la fréquence entretenue (*fig.* 1). Les différences

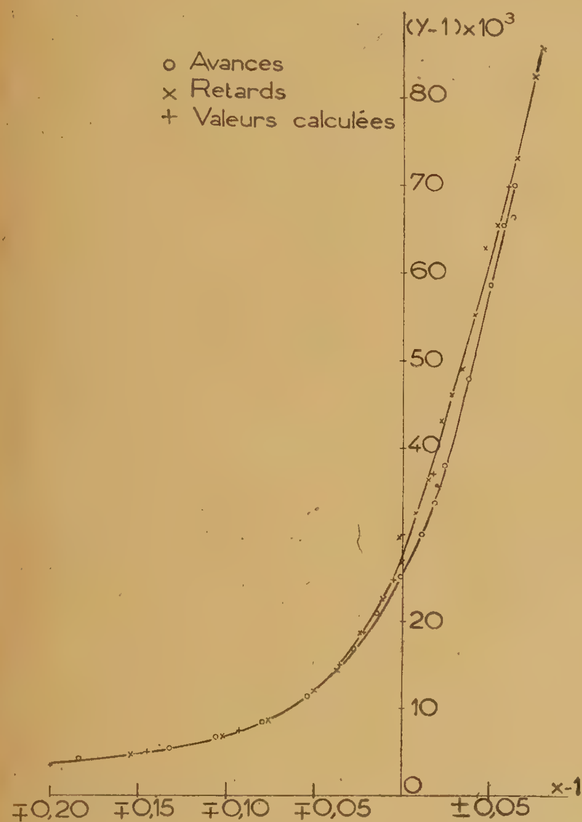


Fig. 1.

qui subsistent, et de très intéressants phénomènes relatifs à la stabilité et à l'établissement des régimes permanents ainsi qu'à l'hystérésis de fréquence me semblent toutefois valoir la peine d'être décrits avec quelque détail.

Précisons d'abord les conditions d'obtention de la courbe 1 : le chronomètre est attaché à une suspension bifilaire identique à celle déjà utilisée; ses marches sont mesurées par comparaison avec un autre chronomètre; les appareils installés dans une cave où la température est pratiquement constante (les chronomètres sont compensés, mais le bifilaire ne l'est pas !). La courbe porte en ordonnees $\frac{\omega^2 - \omega_1^2}{\omega_1^2} = (y - 1)$ et en abscisses $\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{\omega_1^2} = (x - 1)$, où ω est la pulsation entretenue, ω_1 celle du balancier (primaire) supposé libre, ω_2 celle du bifilaire (secondaire). Pour toutes les indications théoriques et les notations, se reporter à l'article précité. Les observations sont reproductibles à 1 ou 2 pour 100 près : cela paraît bien médiocre quand on songe à la perfection bien connue des chronomètres de marine. Mais il faut considérer que ces mesures consistent dans la comparaison de l'état des chronomètres, c'est-à-dire de la position de leurs aiguilles des secondes à des intervalles variant de 15 min à quelques heures; qu'elles se font avec un compte-secondes et sont, par suite, susceptibles d'erreurs de 1/5e de seconde au départ ou à l'arrêt de celui-ci; qu'elles ne bénéficient pas de la précision cumulative des mesures de temps ordinaires. Le phénomène est toutefois certainement beaucoup mieux défini que mes mesures ne sont précises, quoique le bifilaire et l'amortisseur n'aient pas une stabilité comparable à celle des chronomètres eux-mêmes, et que la marche à l'état oscillant paraisse très sensible à des influences minimes pas faciles à démêler, ce qui, à certains égards fait justement son intérêt. Le moment d'inertie du balancier est $I_1 = 10{,}7$ C. G. S. et, I étant le moment d'inertie de l'ensemble, le coefficient de couplage $k^2 = \frac{I_1}{I}$ se monte à $7{,}5.10^{-4}$. L'amortissement du bifilaire dont sont surtout responsables les fils de suspension est faible et j'ai adopté pour valeur moyenne du décrément, $\delta = 0{,}008$ (²). Comme k est très supérieur à $\frac{\delta}{\pi}$ on doit observer des régimes très instables et des marches considérables : j'ai pu en effet, en faisant varier x lentement et sans secousses, et surtout sans troubler le mouvement du bifilaire, dépasser le point O ($x = 1$) où doit se faire théoriquement le passage d'un régime à l'autre, de 0,08 dans le sens des retards avec une marche de 3800 sec/j, soit plus de 1 h, et de 0,063 en sens inverse avec une avance de 3000 sec/j.

La courbe est construite comme il est expliqué dans l'article précédent, c'est-à-dire en amenant l'une sur l'autre les branches correspondant à l'avance et au retard. J'ai construit (points +) la courbe théorique correspondant à l'équation simplifiée (³); on ne peut pas demander mieux en

(²) Je dis valeur moyenne parce que le décrément est très variable avec l'amplitude : si on le définit comme il est d'usage par la relation

$$\delta = \frac{1}{n} \log \frac{\theta_1}{\theta_{n+1}},$$

il passe de la valeur 0,004 pour les très petites amplitudes à 0,009 pour les grandes, et varie d'ailleurs plus rapidement pour les amplitudes petites et moyennes, de sorte que la valeur adoptée 0,008 convient pour les amplitudes de 35 à 80 [unités relatives, (*fig.* 4)], c'est-à-dire de $x - 1 = 0{,}06$ côté stable aux plus grandes amplitudes réalisées (côté instable).

(³) $y - 1 = \frac{k^2(y - x)}{\eta^2 + (y - x)^2}$, l'équation complète est

$$y = 1 = \frac{k^2 y^2 (y - x)}{\eta^2 y + (y - x)^2},$$

où $\eta = \frac{\delta}{\pi}$.

fait de vérification. Les branches A et R sont maintenant confondues sur la plus grande partie de leur étendue, elles ne se séparent un peu que dans le domaine des oscillations instables. Notons qu'une construction plus correcte des courbes théoriques (formule complète) donnerait des branches en sens inverse (A au-dessus de R) et environ 10 fois plus rapprochées. Pour que les conclusions tirées de la position relative des deux branches de courbe aient un sens, il est essentiel que le point $x = 1$, autrement dit la position de la suspension bifilaire correspondant à la résonance, soit connu avec précision.

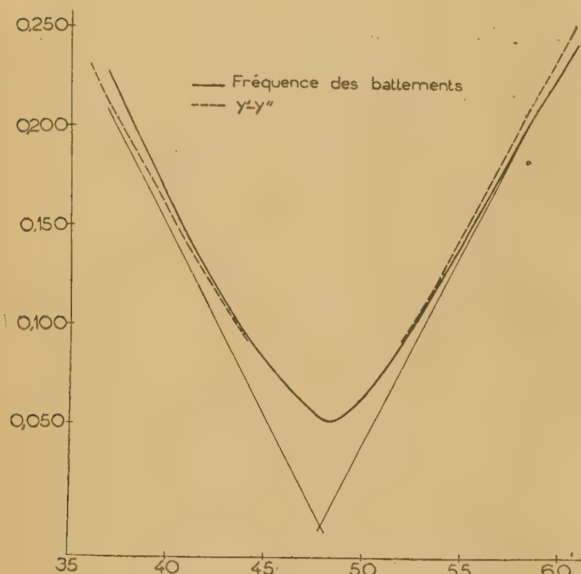


Fig. 2.

Sa fixation est peut-être la plus grande difficulté expérimentale que j'ai rencontrée. Le procédé le plus sûr est tiré de l'observation des battements qui se produisent quand on lâche le bifilaire d'abord maintenu immobile : ils proviennent de la superposition des deux fréquences principales du système, dont l'une est amortie et disparaît après quelque temps, tandis que l'autre est entretenue et subsiste seule en régime permanent. On voit alternativement l'amplitude du bifilaire devenir presque nulle, et celle du balancier tomber au-dessous de ce qui est nécessaire au fonctionnement de l'échappement et, par suite, les aiguilles s'arrêter, ceci pouvant se produire une dizaine de fois. La fréquence des battements passe par un minimum pour la position de résonance, et ce minimum est assez pointu pour que son abscisse soit bien déterminée (*fig.* 2). On peut d'ailleurs, au moins en principe, améliorer cette détermination en localisant le point O par l'intersection de deux droites, ce qui vaut mieux que de placer un minimum. En fait l'un et l'autre procédé se valent [4].

Un phénomène particulièrement intéressant est celui de la *limite de stabilité* des régimes d'oscillation. La théorie nous apprend que pour $x < 1$ l'avance est stable, tandis que pour $x > 1$ c'est le retard; par suite si je réalise dans chaque position le régime le plus stable en partant du bifilaire

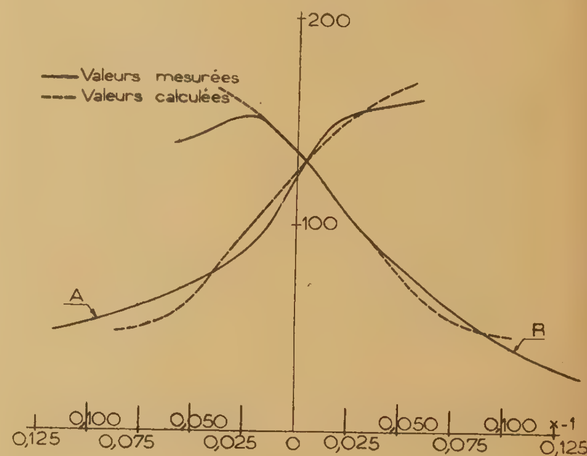


Fig. 3.

immobile et en le laissant démarrer lui-même, pour toute valeur de x inférieure à 1 il y aura avance, et pour toute valeur supérieure retard : d'où un moyen très précis pour localiser le point $x = 1$ par une « coupure » comme on dit en algèbre. Mais en réalité les choses ne sont pas aussi simples. Dans une position donnée il y a seulement une probabilité plus grande pour un régime que pour l'autre. Cette probabilité varie très rapidement mais de manière continue autour de $x = 1$, et il y a un petit intervalle de x où les probabilités des deux régimes sont assez voisines pour qu'on obtienne tantôt l'un, tantôt l'autre. Évidemment il n'y a pas d' « indéterminisme », seulement une différence très petite et pratiquement incontrôlable des conditions initiales (ce qui est proprement la définition du hasard en mécanique) provoque une évolution très différente du mouvement. En laissant démarrer le bifilaire préalablement arrêté dans une position voisine

(4) La courbe —— indique la fréquence des battements en fonction de l'écartement des points de suspension des fils du bifilaire qui est proportionnelle à ω_2^2 donc à x. On peut de cette courbe déduire par un calcul simple, la courbe donnant $y' - y''$, différence des racines de l'équation aux oscillations *libres*

$$(1-y)(x-y) = k^2y^2$$

et de celle-ci les tangentes pour $x = 0$ et l'asymptote pour x infini, dont l'intersection a pour abscisse $x = 1$, si l'on tient compte de la petitesse de k^2. (Le tracé de la figure 2 n'est pas très satisfaisant à cet égard.)

e $x = 1$ on observe le plus souvent un établis-ment rapide du régime permanent avec des attements vite étouffés, mais quelquefois des attements très prolongés nous indiquent que celle es deux vibrations qui est amortie l'est cependant ès peu et que l'oscillation entretenue a pour ainsi ire de la peine à en triompher. Ceci montre que amortissement (positif de l'une, négatif de l'autre) es deux vibrations principales est fonction non ulement de x mais aussi des conditions initiales, qui appelle une théorie spéciale.

J'indique aussi les *amplitudes* du bifilaire en aleur relative (*fig.* 3) : que peut-on prévoir à e sujet ? On a

$$\frac{I\theta_0^2}{I_1\varphi_0^2} = \frac{y-1}{y-x},$$

apport que nous désignerons par u : c'est une onction de x que l'on sait construire. Une seconde elation entre θ_0 et φ_0 est trouvée en remarquant ue l'énergie fournie au balancier à chaque oscil-tion est constante; elle provient en effet d'un ouple constant agissant sur un parcours angulaire constant fixé par construction. En écrivant que cette énergie est dissipée par le balancier et le bifilaire dont les décréments sont δ_1 et δ, on a

$$I_1\varphi_0^2\delta_1 + I\theta_0^2\delta = \text{const.},$$

d'où la relation pour θ_0

$$\theta_0^2\left(\frac{\delta_1}{\delta} + u\right) = hu,$$

où h est une constante. Je n'ai pas mesuré δ_1 qui doit être peu différent de δ, et d'ailleurs comme lui fonction de l'amplitude (sa variation est différente; il paraît plus grand aux petites valeurs de φ à cause des frottements solides des pivots). On aura l'allure de la variation de θ_0 en prenant $\delta_1 = \delta$, donc en construisant $\sqrt{\frac{u}{(1+u)}}$ qui est porté sur la figure 3. On voit que la courbe expérimentale manque de symétrie, on se rend compte aussi qu'on pourrait en tenant compte de variations de δ et δ_1 ajuster les deux courbes l'une à l'autre dans leur plus grande partie.

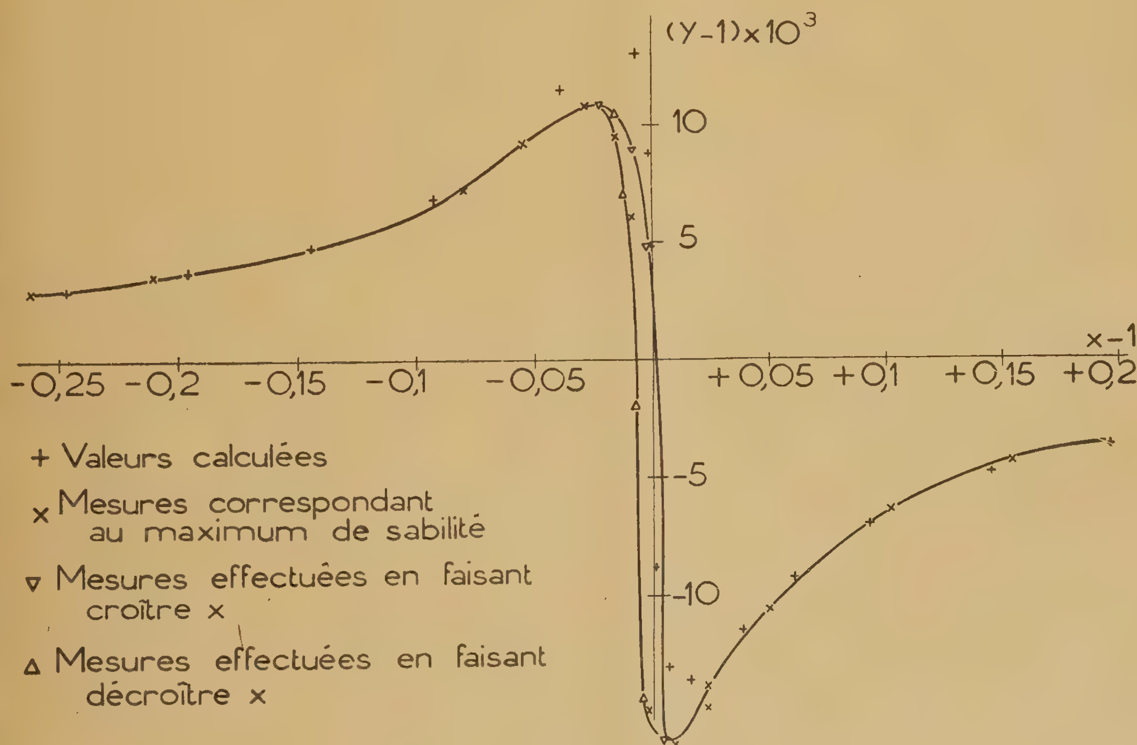


Fig. 4.

J'ai fait aussi des mesures avec un amortissement rtificiel du pendule bifilaire, au moyen d'une alette plongeant dans un godet d'huile. Lorsque $^2 \geq k^2$ on ne doit plus trouver de régimes instables, mais le passage des avances aux retards doit se faire par une branche de courbe de moins en moins inclinée à mesure que η augmente, et qui donne la valeur $y = 1$ pour $x = 1$, autrement dit passe au

point O′ indépendamment de l'amortissement (5). Il était naturel de rechercher comment se fait le passage par le point O quand on se place dans des conditions intermédiaires entre celles qui donnent lieu à des régimes instables et celles où le régime d'oscillation est toujours stable; j'ai donc réalisé un η^2 à très peu près égal à k^2 (cela correspond ici à la diminution de moitié des amplitudes en 8 oscillations) (*fig. 4*). On n'observe plus les *discontinuités* dans la fréquence qui avaient lieu au moment du décrochage du régime instable, mais il semble y avoir une *hystérésis*, c'est-à-dire que la fréquence prend des valeurs différentes suivant que la variation de x a lieu en croissant ou en décroissant. Le cycle d'hystérésis, localisé au voisinage du point de résonance est très étroit : sa largeur, comptée en intervalle de variation de x ne dépasse pas 0,01. Les phénomènes dans leur détail sont difficiles à reproduire, c'est-à-dire qu'on obtient pour une valeur donnée de x des marches très différentes suivant la manière dont on y est parvenu (x croissant ou décroissant, doucement ou rapidement, en laissant marcher le bifilaire à son gré ou en l'arrêtant pour le laisser repartir); en d'autres termes la marche dans la région voisine de la résonance dépend de la période du secondaire (x), et aussi des conditions initiales du mouvement du balancier : c'est un autre aspect du phénomène déjà mis en lumière à propos de la stabilité des régimes d'avance et de retard. Les limites mêmes du cyle (marquées de points triangles Δ et ∇) ne sont pas parf[aitement] déterminées; elles ont été obtenues [en] faisant varier x par petits intervalles très douceme[nt] et sans chocs, et en attendant assez longtemps [à] chaque arrêt, mais il faudrait faire cette variati[on] « infiniment lentement ».... Nous trouvons ici [un] intéressant exemple de la distance qu'il y a ent[re] un concept mathématique (« faire varier x ») [et] une opération physique bien définie et réalisab[le]. La physique atomique nous a habitués à ces diff[é]rences, mais elles se rencontrent aussi quoique pl[us] rarement dans la mécanique macroscopique.

(5) La palette entraîne l'huile, ce qui a pour résultat de modifier à la fois la masse et le moment d'inertie du pendule; ces deux changements compensent à peu près leurs effets et je ne trouve aucun déplacement appréciable du point de résonance. On note à ce sujet une particularité singulière dans les courbes de Jaquerod et Mügeli (*Journal suisse d'Horlogerie*, Mai 1926, déjà cité dans mon article précédent), qui consiste en un déplacement important du point O quand l'amortissement augmente, et que je ne comprends pas. Peut-être dans ces expériences, excellentes d'ailleurs, très précises et très sagaces, ont-ils atteint des amortissements tels que la pseudo-période du système soit sensiblement différente de la période propre, mais ils ne donnent pas les valeurs du décrément.

Quant aux variations de marche de la mont[re] oscillante au cours du déroulement du resso[rt] moteur, dont j'ai dans l'article précédent signa[lé] l'importance et la complication, elles ont av[ec] le chronomètre, pratiquement disparu. Sauf to[ut] à fait au début et tout à fait à la fin du déroulemen[t] la marche est constante; les amplitudes d'oscillati[on] du bifilaire et du balancier sont invariables grâce [à] la constance de la force motrice régularisée p[ar] la fusée. Le phénomène en question était do[nc] lié à la diminution progressive du couple mote[ur] et manifestait le défaut d'isochronisme du spira[l]. Le couplage avec un oscillateur secondaire a po[ur] effet d'amplifier considérablement ce défaut p[ar] rapport à ce qu'il est dans les conditions normal[es] d'emploi de la montre : d'où une application int[é]ressante possible de la montre oscillante à l'étu[de] de la *qualité du système régulateur*. Il est possib[le] aussi d'analyser par ce moyen la *qualité du rouag[e]* l'amplitude du secondaire montre en effet de petit[es] variations périodiques qui décèlent les variatio[ns] du couple moteur causées par les irrégularités d[es] engrenages. Je me propose d'entreprendre dans [ce] sens des essais systématiques pour déterminer l[es] renseignements *pratiques* qui peuvent être tir[és] de l'application de ces phénomènes à des montre[s] de qualités diverses (6).

(6) *Cf.* Amplitude du régime du balancier dans les montr[es] et les chronomètres [*Annales de Chronométrie*, 1946, n° [3] (sous presse)].

Manuscrit reçu le 24 janvier 1946.

ÉTUDE D'ENSEMBLE DES SPECTRES RAMAN DES MOLÉCULES PENTATOMIQUES TÉTRAÉDRIQUES. II

Par Mlle Marie-Louise DELWAULLE et M. Félix FRANÇOIS.
Faculté des Sciences de Lille.

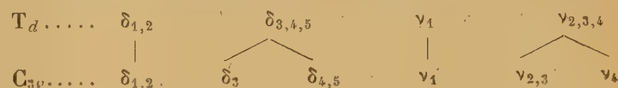
II. — Classification des raies et évolution des fréquences.

Pour la résolution de ces deux problèmes, la nnaissance du facteur de dépolarisation des raies ue un rôle primordial, l'étude de l'absorption frarouge rend aussi de grands services. Il est bon aborder ces deux problèmes en même temps : le doublement d'une raie quand on passe d'un odèle à un autre démontre évidemment qu'elle ait dégénérée dans le premier spectre. Il est alement important de comparer des séries de ectres de composés homologues. Enfin l'existence cas particuliers, faciles à interpréter, peut quelefois servir de guide pour les cas plus difficiles.

1. **Molécules** AX_4. **Symétrie** T_d. — Le spectre omporte quatre raies : une simple, deux triplement égénérées, une doublement dégénérée. La classifiation des raies de ce modèle ne présente aucune ifficulté. L'étude du facteur de dépolarisation es raies et de l'absorption infrarouge permet attribution des quatre fréquences. On pourrait ussi, si ces mesures s'avéraient difficiles, déterminer nature des dégénérescences en les faisant cesser. ar exemple l'étude du spectre de CCl_2Br_2 permetrait, si c'était nécessaire, de classer les fréquences e CCl_4 et de CBr_4 : deux fréquences 154 et 174 ont comprises entre 128 (CBr_4) et 217 (CCl_4), ces eux raies sont donc doublement dégénérées; trois réquences : 230, 241, 261, sont comprises ntre 182 (CBr_4) et 313 (CCl_4), ces deux raies sont riplement dégénérées.

L'examen du tableau de Kohlrausch (Tableau I) [1] ontre que si l'on excepte les composés de l'hydroène et du deutérium, l'ordre des quatre fréquences este toujours le même. Rien ne change de ce point e vue si l'on passe de CBr_4, où X est plus lourd ue A, à $SnCl_4$ où c'est l'inverse. Quand on conserve même atome X on peut même, comme le montre figure 1, tracer pour une même famille une courbe, asse atomique, fréquences qui est régulière [1]. Ceci ien entendu si la configuration électronique reste u même type pour les éléments envisagés. Nous vons vu en effet que les spectres de $TiCl_4$ et de $ZrCl_4$ se distinguaient de ceux des autres tétrachlorures de la famille du carbone.

2. **Modèle** AX_3Y. **Symétrie** C_{3v}. — Le spectre comporte six fréquences dont trois sont polarisées. Il dérive de celui du tétraèdre régulier par le passage



Les trois fréquences polarisées sont : δ_3, ν_1, ν_4. Aucune difficulté ne se rencontre pour identifier δ_3 et ν_1 qui sont toujours fines, intenses et très polarisées.

ν_4, au contraire, est en général large, pas très intense, pas très polarisée, et il peut être difficile de la distinguer de $\nu_{2,3}$ également large et pas très intense.

Si l'on élimine momentanément les molécules où X, Y = H, D il est facile, connaissant les spectres de AX_4 et de AY_4 d'observer, quand on passe aux spectres de AX_3Y et de AXY_3, les dédoublements conduisant à δ_3 et $\delta_{4,5}$ d'une part et à $\nu_{2,3}$ et ν_4 d'autre part. Aucune difficulté donc pour classer $\delta_{1,2}$, δ_3, $\delta_{4,5}$, ν_1. Pour ν_4 et $\nu_{2,3}$ des difficultés se sont rencontrées pour les spectres de CBr_3Cl et de CCl_3Br où les facteurs de dépolarisation de ces raies sont pratiquement les mêmes. La comparaison de tous les autres spectres de ce type, pour lesquels l'attribution est facile, nous a montré que, lors du passage de AX_4 à AX_3Y, si Y est plus lourd que X, on a la disposition ν_4, $\nu_{2,3}$, et que l'ordre inverse s'observe si Y est plus léger que X. En général d'ailleurs, la fréquence $\nu_{2,3}$ de AX_3Y est peu différente de la fréquence $\nu_{2,3,4}$ de AX_4. Il est donc normal qu'un alourdissement de la molécule donne une fréquence ν_4 qui, par rapport à $\nu_{2,3,4}$, se rapproche de l'excitatrice et que l'inverse s'observe lors d'un allégement. On se reportera par exemple [1] au tableau des fréquences des chlorobromures de silicium et d'étain ainsi qu'à CBr_3F et CCl_3F. Tant qu'il n'y a ni H, ni D dans la molécule l'ordre de $\delta_{1,2}$, δ_3,

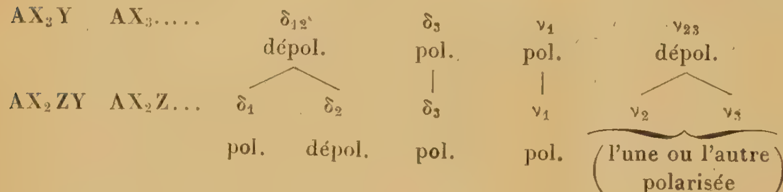
$\delta_{4,5}$, ν_1 reste le même quels que soient l'halogène et l'atome central pour tous les exemples étudiés.

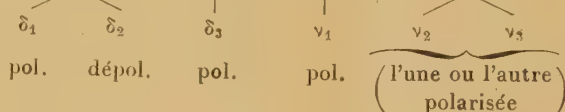
Cas particulier : AX_3H et AX_3D. — La légèreté de H ou D entraîne une modification dans l'ordre des fréquences. Si l'on se reporte au spectre de ces types on voit que la seule difficulté est de distinguer $\nu_{2,3}$ et $\delta_{4,5}$. On y arrive facilement en considérant, comme nous l'avons exposé plus haut [1], qu'au groupement AX_3 s'adjoignait l'atome Y apportant les fréquences ν_4 et $\delta_{4,5}$. Il suffit alors de comparer, soit les spectres de AX_3Y et de AZ_3Y pour y chercher deux fréquences presque identiques; ou bien on comparera AX_3H et AX_3D et l'on cherchera les deux seules raies très perturbées par cette transformation. Pour les exemples cités : composés du silicium et du carbone, l'ordre des six fréquences reste le même. En particulier, comme il fallait s'y attendre, on a l'ordre $\nu_{2,3}$, ν_4.

3. **Modèles** AX_2Y_2, AX_2YZ, $AXYZT$. — Pour ces modèles il n'y a plus de dégénérescence et les spectres doivent comporter neuf fréquences.

Modèle AX_2YZ. — Le spectre doit comporter six fréquences polarisées. Parmi les exemples que nous avons étudié nous pouvons distinguer deux cas :

a. Y *est plus léger que* X *et* Z. — On considérera l'évolution des fréquences pour la suite des spectres de : AYX_3, AYX_2Z, $AYXZ_2$, AYZ_3. Du point de vue théorique, puisque l'élément Y est le plus léger, on peut considérer les groupements AX_2Z et AXZ_2 dérivant, les dégénérescences étant supprimées, du groupe AX_3. A ces groupes s'ajouterait ensuite l'atome Y avec ses fréquences propres. On aurait donc l'évolution





et

A–Y... ν_4 pol. — $\delta_{4,5}$ dépol.

A–Y... ν_4 pol. — δ_4 δ_5 (l'une ou l'autre polarisée)

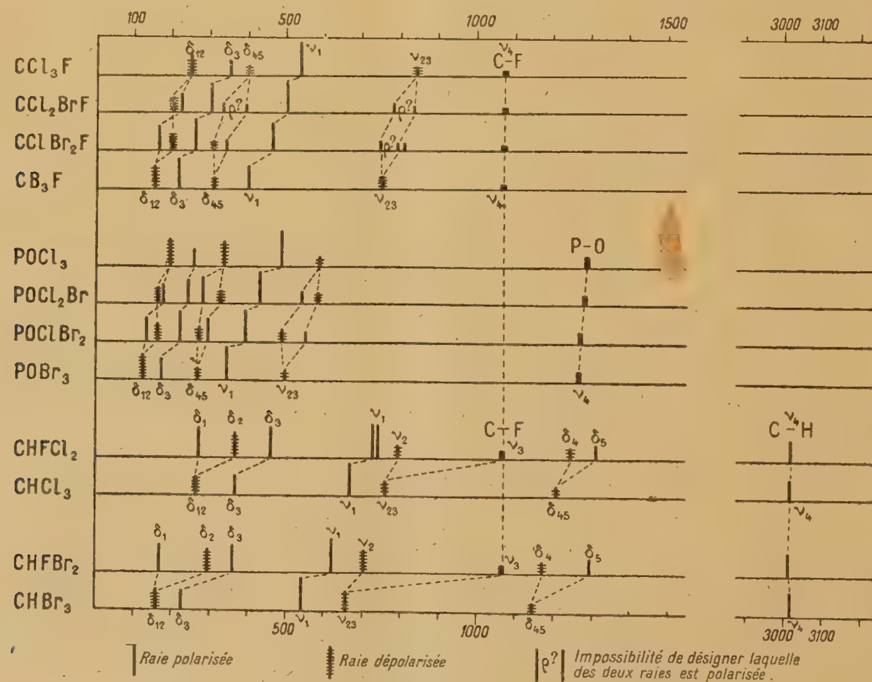


Fig. 6.

Les fréquences de l'atome Y peuvent varier dans une certaine mesure d'une molécule à une autre. Nous en avons donné des exemples [1] dans différents paragraphes : raies C-H, C-D, Si-H, Si-D, C-F, P-O. Mais ces considérations permettent cependant d'établir sans ambiguïté une différence de signification entre δ_3 et δ_4, δ_5 et entre ν_4 et ν_2, ν_3 pour AX_2YZ. C'est la même que celle qui existait

entre δ_3 et $\delta_{4,5}$ et entre ν_4 et $\nu_{2,3}$ dans AX_3Y.

Les résultats expérimentaux vont venir corroborer pleinement ce point de vue.

Nous avons deux exemples complets : l'un, celui des oxychlorobromures de phosphore pour lequel aucune anomalie n'est à relever en ce qui concerne le nombre de raies polarisées; l'autre, celui des fluorochlorobromures de carbone pour lequel on peut relever quelques anomalies de ce point de vue. Enfin nous avons des exemples pour lesquels nous n'avons étudié complètement qu'une partie seulement des passages : par exemple $HCBr_3$ et $HCFBr_2$ ou $HCCl_3$ et $HCCl_2F$, etc. La figure 6 où les raies sont figurées à leur place a pour but de montrer, d'une façon plus suggestive que les tableaux de fréquences, un certain nombre de ces évolutions. La comparaison de tous ces exemples conduit aux conclusions suivantes : l'ordre des fréquences reste le même quand on passe du type C_{3v} au type C_s. On suit en particulier très bien le dédoublement de chacune des fréquences dégénérées. On constate sans ambiguïté, puisque ces raies sont faciles à suivre d'un spectre à l'autre, que les raies polarisées dans C_{3v} le restent dans C_s. Il en résulte que chaque raie dégénérée doit donner une raie polarisée et une raie dépolarisée; la classification est très simple lorsqu'il n'y a pas d'anomalie. Les exemples en sont assez nombreux pour qu'ils nous permettent de faire certaines remarques qui nous serviront pour les cas douteux. Examinons l'évolution de chacune des fréquences dégénérées : la fréquence $\delta_{1,2}$ se dédouble en deux fréquences dont l'une δ_1 est polarisée, et l'autre δ_2 dépolarisée. La comparaison des modèles C_{2v} et C_s (se reporter aux petits tableaux de l'introduction) [1] montre que la signification de ces deux raies est nettement différente. A part le spectre de $CHCl_2Br$ où l'on ne trouve qu'une seule fréquence au lieu de deux, dans tous les autres cas on peut toujours distinguer les deux fréquences. On constate que δ_1 est toujours la plus intense, elle est la première du spectre si Z est plus léger que X et la seconde dans le cas contraire. On a donc une inversion dans l'ordre des deux fréquences quand on passe de AYX_2Z à $AYXZ_2$, puisqu'on remplace alors dans AYZ_3 l'atome Z par l'atome X plus lourd que lui. La fréquence $\delta_{4,5}$ se dédouble en deux fréquences de signification analogue. L'une des fréquences garde à peu près la valeur de $\delta_{4,5}$ et elle est comme celle-ci dépolarisée. L'autre s'écarte ou s'approche de l'excitatrice suivant que Z est plus léger ou plus lourd que X. Il y a donc inversion de l'ordre : polarisation, dépolarisation ou l'inverse quand on passe de XAY_2Z à $AYXZ_2$. C'est le changement du miroir σ_x en $\sigma_{x'}$ qui détermine cette inversion. On peut donc laisser l'ordre δ_4, δ_5 le même pour les deux molécules. Les mêmes considérations se retrouvent point par point pour les deux fréquences ν_2 et ν_3 qui dérivent de $\nu_{2,3}$.

Sans préjuger de l'ordre des fréquences dans AYX_3 on aura donc toujours si $X > Z$ (Tableau XXI) :

Tableau XXI.

AYX_3....	$\delta_{1,2}$ dépol.	δ_3 pol.	$\delta_{4,5}$ dépol.	ν_1 pol.	$\nu_{2,3}$ dépol.	ν_4 pol.
AYX_2Z...	δ_1 dépol. pol.	pol.	dépol. pol.	pol.	dépol. pol.	pol.
AYX_2Z....	dépol. pol.	pol.	pol. dépol.	pol.	pol. dépol.	pol.
AYZ_3....	$\delta_{1,2}$ dépol.	δ_3 pol.	$\delta_{4,5}$ dépol.	ν_1 pol.	$\nu_{2,3}$ dépol.	ν_4 pol.

b. X est le plus léger. — Pour rattacher le modèle C_s au modèle C_{3v}, il faudrait considérer une série où le nombre d'atomes légers varierait de 3 à 2, à 1, à 0. Par exemple la série CH_3Br, CH_2BrCl, $CHBrCl_2$, $CBrCl_3$. L'ordre des fréquences serait profondément modifié quand on passerait d'un des spectres au suivant et le problème de l'évolution des fréquences deviendrait trop compliqué. Nous n'avons étudié comme exemple que des molécules CH_2YZ. La discussion de ce modèle a été faite dans le paragraphe des dérivés dihalogénés du méthane [1] : sept fréquences sur neuf sont faciles à attribuer. Nous y reviendrons, après avoir classé les fréquences des molécules AX_2Y_2' pour montrer comment on peut passer de CH_2YZ (symétrie C_s) à CHY_3 (symétrie C_{3v}).

Molécules AXYZT. — Toutes les fréquences doivent être polarisées. Elles le sont effectivement dans le seul exemple étudié CHFClBr. Pour classer les fréquences il faut encadrer ce spectre entre ceux de molécules voisines ici $CHFCl_2$ et $CHFBr_2$. On

suivra alors chaque fréquence. Des renseignements intéressants sont d'ailleurs obtenus par la mesure des intensités des raies, de leur largeur, du facteur de dépolarisation qui, bien que toujours inférieur à 6/7 varie quand même pratiquement dans le même sens que pour les raies correspondantes des spectres des molécules voisines (Tableau XII) [1].

Modèle AX_2Y_2, symétrie C_{2v}. — Quatre fréquences doivent être polarisées. On cherchera à rattacher ce modèle soit à AX_3Y, soit plutôt à AX_2YZ pour éviter d'introduire un axe ternaire.

Passage de AX_2Y_2 a AX_2YZ. — Le modèle C_{2v} se rattache sans aucune difficulté au modèle C_s. Il suffit de se reporter aux petits tableaux donnés au début de ce mémoire [1] pour en déduire l'évolution des fréquences :

AX_2Y_2......	δ_1 pol.	δ_2 dépol.	δ_3 pol.	δ_4 dépol.	δ_5 dépol.	ν_1 pol.	ν_2 dépol.	ν_3 dépol.	ν_4 pol.
AX_2YZ......	δ_1 pol.	δ_2 dépol.	δ_3 pol.	δ_4	δ_5	ν_1 pol.	ν_2	ν_3	ν_4 pol.
				l'une ou l'autre pol.			l'une ou l'autre pol.		

Ceci quelles que soient les valeurs relatives des masses de X, Y, Z, mais sans préjuger de la position relative des différentes fréquences.

En particulier les quatre fréquences polarisées dans AX_2Y_2 sont celles qui le sont à la fois dans AX_2YZ de miroir σ_x et $AXTY_2$ de miroir σ_y. Il n'y a pas de difficulté à distinguer d'une façon théorique : d'une part, δ_1 (pol.) et δ_2 (dépol.) qui n'ont pas du tout la même signification dans C_{2v}, d'autre part, δ_3 des deux fréquences à signification analogie δ_4 et δ_5 et enfin, pour la même raison, ν_4 de ν_2 et ν_3. Nous allons voir maintenant comment par l'intermédiaire du modèle C_s on peut passer du modèle C_{2v} au modèle C_{3v}

Passage de AX_2Y_2 au modèle C_{3v}. — Appelons Y l'élément le plus léger des atomes situés au sommet du tétraèdre. Considérons la molécule AX_2YZ, telle que Z soit lui aussi plus lourd que Y. Nous avons vu plus haut qu'il était facile de suivre l'évolution des spectres quand on passe de cette molécule à AX_3Y. Il suffira donc de passer par l'intermédiaire de AX_2YZ pour rattacher AX_2Y_2 à AX_3Y. Ceci quel que soit l'atome léger Y. Si nous supposons maintenant que Y ne représente ni H, ni D nous savons passer de AX_3Y à AXY_3, nous encadrerons donc AX_2Y_2 entre AX_3Y et AXY_3

AX_3Y....	$\delta_{1,2}$ dépol.		δ_3 pol.	$\delta_{4,5}$ dépol.		ν_1 pol.	$\nu_{2,3}$ dépol.	
AX_2Y_2......	δ_1 pol.	δ_2 dépol.	δ_3 pol.	δ_4 dépol.	δ_5 dépol.	ν_1 pol.	ν_2 dépol.	ν_3 dépol.
AXY_3.......	$\delta_{1,2}$ dépol.		δ_3 pol.	$\delta_{4,5}$ dépol.		ν_1 pol.	$\nu_{2,3}$ dépol.	

ceci sans préjuger de l'ordre des fréquences.

C'est la classification qu'on trouve exposée par Langseth [2] et par Lecomte [3]. C'est celle que nous avons toujours adoptée. Il y a lieu en ce qui concerne la partie ayant trait à δ_3, δ_4, δ_5 et ν_2, ν_3, ν_4 de rectifier la classification proposée par Kahovec [4] qui indiquait :

AX_3Y....	δ_3 pol.		$\delta_{4,5}$ dépol.	ν_4 pol.		$\nu_{2,3}$ dépol.
AX_2Y_2...	dépol.	pol.	dépol.	dépol.	pol.	dépol.
AXY_3....	$\delta_{4,5}$ dépol.		δ_3 pol.	$\nu_{2,3}$ dépol.		ν_4 pol.

On peut de plus passer d'un modèle C_s contenant deux atomes également légers au modèle C_{3v}, ce qui n'avait pas été possible dans le paragraphe précédent.

Passage de $AXTY_2$ à AX_3Y (Y plus léger que X et T). — On sait passer de AX_2Y_2 à $AXTY_2$ pour lequel T est comme X supérieur à Y. On considérera alors la suite pour laquelle aucun passage ne présente de difficulté : $AXTY_2$, AX_2Y_2, AX_3Y.

Attribution des fréquences pour la molécule AX_2Y_2. — *a. La molécule ne contient ni H, ni D.* — Il suffit de se reporter par exemple [1] aux tableaux donnant les fréquences des différents chlorobromures de carbone, de silicium (étudiés complètement), d'étain et de titane (spectres incomplets) et à celui de CF_2Br_2. On n'a aucune difficulté, les spectres étant encadrés par ceux des molécules AX_3Y et AXY_3, à distinguer les ensembles : δ_1, δ_2; δ_3, δ_4, δ_5; ν_1; ν_2, ν_3, ν_4.

δ_1, δ_2. — Dans les spectres de CCl_2Br_2 et de $SiCl_2Br_2$ ces deux fréquences sont très voisines. Le coefficient de dépolarisation est le même et ne peut servir à

les distinguer. Pour CF_2Br_2 ces raies sont plus écartées et la classification est facile : c'est la première et la plus forte qui est polarisée. Dans CH_2Br_2 et CH_2Cl_2, où δ_1 et δ_2 sont encore beaucoup plus écartées, on a aussi l'ordre : δ_1 (F) (pol.), δ_2 (*f*) (dépol.). Dans CCl_2Br_2 et $SiCl_2Br_2$ d'ailleurs c'est aussi la raie la plus forte qui est la première. Enfin dans les molécules AX_2YZ où l'une seulement des deux fréquences doit être aussi polarisée, c'est toujours la plus intense qui a ce caractère. Il semble donc qu'on doive retenir l'ordre δ_1, δ_2. L'écart entre ces deux fréquences diminue quand A s'alourdit : 20 pour CCl_2Br_2, 11 pour $SiCl_2Br_2$. Il augmente rapidement si, pour A et Y fixes, la masse atomique de X diminue : 116 pour CF_2Br_2, 818 pour CH_2Br_2.

δ_3, δ_4, δ_5. — On sait que δ_3 est la seule polarisée, les deux autres dépolarisées ont des significations analogues entre elles. δ_3 est facile à identifier. On constate qu'elle est toujours la plus forte, qu'elle est très polarisée et qu'elle se situe toujours entre les autres.

ν_1. — Elle est en général très fine, très forte et très polarisée.

ν_2, ν_3, ν_4. — La fréquence ν_4 est la seule polarisée, elle se distingue bien des autres. Ces trois raies sont en général assez larges et peu intenses. ν_4 est toujours entre les deux autres.

b. Molécule contenant deux atomes très légers; exemple d'évolution des fréquences quand on passe d'un modèle à un autre. — Nous avons particulièrement étudié le spectre de CH_2Br_2. Nous avons discuté l'attribution des fréquences de ce spectre au paragraphe concernant les dérivés dihalogénés du méthane [1]. Nous suivrons ici l'évolution des fréquences δ_1, δ_3, ν_1, ν_2, ν_3, ν_4 pour les spectres des molécules : CH_2BrCl, CH_2Br_2, CHFBr₂, $CHBr_3$.

TABLEAU XXII.

		δ_1	ν_1	ν_2		δ_3	ν_4	ν_3
CH_2BrCl	Group^t C<(Br, Cl)	227 pol.	602 pol.	728 pol.	Group^t C<(H, H)	1404 pol.	2984 pol.	3050 dépol.

		δ_1	ν_1	ν_2		δ_3	ν_4	ν_4
CH_2Br_2	Group^t C<(Br, Br)	174 pol.	576 pol.	639 dépol.	Group^t C<(H, H)	1390 pol.	2988 pol.	3060 dépol.

		δ_1	ν_1	ν_2		δ_3	ν_4	ν_3
$CHFBr_2$	Group^t C<(Br, Br)	172 pol.	620 pol.	707 dépol.	Group^t C<(H, F)	359 pol.	3015 pol.	1063 pol.

	δ_1	δ_2	δ_3	ν_1	ν_2	ν_3	δ_4	δ_5	ν_4
$CHFBr_2$	172 pol.	296 dépol.	359 pol.	620 pol.	704 dépol.	1063 pol.	1171 dépol.	1295 pol.	3015 pol.
$CHBr_3$ .. ρ	154		222	539	655		1144		3021
	0,77		0,11	0,06	0,53		6/7		0,24
	δ_{12}		δ_3	ν_1	ν_{23}		δ_{45}		ν_4

Les fréquences du groupement CH_2 sont faciles à identifier puisqu'elles sont communes à tous les dérivés dihydrogénés. Le point le plus délicat est le passage de ces fréquences à celles de $\widehat{HCF}$. Les deux vibrations de valence sont bien choisies puisqu'elles représentent précisément la raie C—H trouvée pour tous les composés monohydrogénés et la raie C—F trouvée pour tous les composés monofluorés. Pour conserver à ν_4 et ν_3 la même signification que dans CH_2 il suffit de considérer que c'est l'atome F qui est remplacé par H, c'est donc la raie 1 063 qui passe de polarisée à dépolarisée et elle doit s'appeler ν_3. La raie 3 015 de $CHFBr_2$ correspond sans ambiguïté à 3 021 de $CHBr_3$. On a donc suivi la raie ν_4 de $CHBr_3$ à CH_2Br_2 puis à CH_2BrCl. Pour le choix de δ_3 dans le spectre de $CHFBr_2$ il suffit de remarquer qu'elle représente une vibration de déformation polarisée. On pourrait donc hésiter entre 359 et 1 295. La fréquence de déformation devant être plus faible que les fréquences de valence c'est bien 359 qu'il fallait choisir. La signification de δ_3 est bien la même pour $CHFBr_2$, CH_2Br_2, CH_2BrCl. Comme le passage de $CHFBr_2$ à $CHBr_3$ est facile à suivre, on a donc homologué δ_3 dans $CHBr_3$, CH_2Br_2, CH_2BrCl.

4. **Tableau général de l'évolution des fréquences.** — Nous terminons ce travail par un tableau général (Tableau XXIII) indiquant l'évolution des fréquences lorsqu'on passe d'un modèle à un autre pour toutes les molécules tétraédrique à cinq atomes.

Ce tableau est général quant à l'évolution des fréquences, avec la réserve suivante : nous excluons

TABLEAU XXIII.

AX_4	δ_{12} dépol.	δ_{345} dépol.	ν_1 pol.	ν_{234} dépol.
AX_3Y	δ_{12} dépol.	δ_3 pol.; δ_{45} dépol.	ν_1 pol.	ν_{23} dépol.; ν_4 pol.
AX_2ZY	δ_1 pol.; δ_2 dépol.	δ_3 pol.; δ_4 dépol.; δ_5 pol.	ν_1 pol.	ν_2 dépol.; ν_3 pol.; ν_4 pol
AX_2Y_2	δ_1 pol.; δ_2 dépol.	δ_4 dépol.; δ_3 pol.; δ_5 dépol.	ν_1 pol.	ν_2 dépol.; ν_4 pol.; ν_3 dépol.
$AXZY_2$	δ_2 dépol.; δ_1 pol.	δ_3 pol.; δ_4 pol.; δ_5 dépol.	ν_1 pol.	ν_2 pol.; ν_3 dépol.; ν_4 pol.
AXY_3	δ_{12} dépol.	δ_3 pol.; δ_{45} dépol.	ν_1 pol.	ν_4 pol.; ν_{23} dépol.
AY_4	δ_{12} dépol.	δ_{345} dépol.	ν_1 pol.	ν_{234} dépol.

$X > Y$

pour l'instant les dérivés contenant trois et quatre atomes d'hydrogène que nous n'avons pas étudiés.

En ce qui concerne l'ordre des fréquences rencontrées, il correspondrait par exemple à $X = Br$; $Y = Cl$; $Z = F$.

Pour placer AXYZT il faudrait le situer entre $AXTZ_2$ et $AXTY_2$.

En terminant nous remercions vivement M. le Professeur Cabannes pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

Manuscrit reçu le 19 novembre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *J. de Physique*, 1946, **7**, p. 15.
[2] LANGSETH, *Z. Physik*, 1931, **72**, p. 350.
[3] LECOMTE, *Annales de Physique*, 11e série, 1941, **15**, p. 258.
[4] KAHOVEC, *Z. physikalische Chemie*, B, 1941, **48**, p. 188.

L'ÉTUDE DES MOLÉCULES PAR LA MÉTHODE DE LA MÉSOMÉRIE. I

Par M. Raymond DAUDEL et Mme Alberte PULLMAN.

Sommaire. — Dans ce premier article, on rappelle comment la méthode de Slater Pauling permet le calcul des énergies de résonance des molécules aromatiques et celui des importances relatives des différentes formules qui les représentent.

La méthode de Slater-Pauling pour l'étude des molécules aromatiques. Calcul des niveaux énergétiques, des énergies de résonance et des importances relatives des formules.

1. **Principe de la méthode (Slater).** — Il est bien connu qu'aucune formule ne représente de façon satisfaisante une molécule aromatique. La preuve la plus évidente de ce fait est le grand nombre des formules que les chimistes ont proposées et continuent d'utiliser pour symboliser une molécule donnée. Il est donc normal de penser que chacune de ces formules n'est qu'une représentation approchée de l'état réel de la molécule. Comme chaque formule correspond notamment à une certaine disposition des électrons de valence, on voit que dans la molécule vraie, la disposition des électrons de valence ne coïncide avec aucune des dispositions correspondant aux formules, mais qu'elle est *intermédiaire* entre toutes ces dispositions.

Prenons le cas du benzène. Nous pouvons, par exemple, le représenter par l'une des deux formules suivantes :

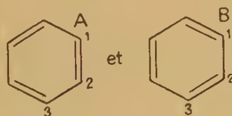


Fig. 1.

Dans chacune de ces formules existent des doubles liaisons. Nous savons que chaque double liaison comprend normalement une paire d'électrons solidement liés qui contribuent ici à former le squelette hexagonal de la molécule et que nous nommerons électrons σ [1], et une paire d'électrons plus lâchement liés ou électrons π [2] qui renforcent la liaison et lui donnent son caractère de double liaison.

Dans la formule A il y a deux électrons π entre les carbones 1 et 2 et aucun entre 2 et 3. Dans la formule B il y a deux électrons π entre les carbones 2 et 3 et aucun entre 1 et 2.

En fait nous savons maintenant que les électrons π du benzène sont répartis entre tous les 6 atomes de carbone.

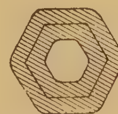


Fig. 2. — Le domaine hachuré est celui où se trouvent répartis les 6 électrons π du benzène.

Nous voyons bien ainsi comment l'état vrai d'une molécule peut être intermédiaire entre différents *états fictifs* représentés par des formules.

L'état vrai, lui, n'est pas représentable par une formule.

Il peut être symbolisé par une fonction d'onde. Nous voulons montrer comment, grâce aux travaux de Pauling, Slater et Wheland on peut effectuer cette représentation.

Soient A, B, C, D, ... les différentes formules attachées à une molécule et supposons que nous ayons su décrire chaque formule par une fonction d'onde [3]. Soient ψ_A, ψ_B, ... ces fonctions d'onde. Nous admettrons que la molécule peut être représentée par une certaine fonction

$$\Psi_i = \sum_P s_{iP} \psi_P$$

quand elle se trouve dans son $n^{\text{ième}}$ état énergétique électronique. Soient W_i l'énergie de cet état et H l'hamiltonien de la molécule. On aura

$$(H - W_i)\Psi_i = 0 \qquad \text{(équation de Schrödinger)}$$

(1) On note aussi A.
(2) On note aussi B ou mieux P_H.
(3) Nous verrons plus loin comment on y parvient.

ou

$$\sum_P s_{iP}(H - W_i)\psi_P = 0,$$

multiplions par ψ_Q^* et intégrons, nous obtenons

$$\sum_P s_{iP}\left[\int \psi_Q^* H \psi_P \, d\tau - \int \psi_Q^* W_i \psi_P \, d\tau\right] = 0.$$

Nous supposerons que les ψ_p sont normées et nous poserons

$$\int \psi_Q^* \psi_P \, d\tau = d_{QP}.$$

En posant alors

$$H_{QP} = QHP = \int \psi_Q^* H \psi_P \, d\tau,$$

il vient

$$\sum_P s_{iP}[QHP - W_i d_{QP}] = 0.$$

On peut écrire cette relation pour Q quelconque.

On obtiendra un système d'équations homogènes en les s_{iP} de la forme suivante :

$$s_{iA}[AHA - W_i d_{AA}] + s_{iB}[AHB - W_i d_{AB}] + \ldots = 0,$$
$$s_{iA}[BHA - W_i d_{BA}] + s_{iB}[BHB - W_i d_{BB}] + \ldots = 0,$$
. . . .

Pour que les s_{ip} existent, il faut donc que le determinant des coefficients

$$| QHP - W_i d_{QP} |$$

soit nul.

Connaissant les formules A, B, ..., on pourra calculer les ψ_A qui donneront les d_{QP} et les QHP.

L'annulation de ce déterminant fournit alors une équation dite *séculaire* en W_i dont les solutions W_i *constituent les niveaux énergétiques de la molécule.* Reportant les W_i dans le système d'équations homogènes, on obtient les s_{iP}, donc les *fonctions d'onde* ψ_i. La molécule est ainsi décrite par ses fonctions d'onde ψ_i et les énergies propres correspondantes W_i.

2. Le calcul des fonctions d'onde attachées à chaque formule (Slater). — L'évaluation des énergies propres de la molécule et du poids de chacune de ses représentations formelles se trouve ainsi ramenée au calcul de certains éléments matriciels de la forme

$$\int \psi_Q^* H \psi_P \, d\tau$$

que nous noterons QHP et à celui plus simple des d_{QP}.

La première chose à réaliser maintenant est donc l'écriture des fonctions ψ_P attachées à chaque formule.

Envisageons par exemple une formule P quelconque attachée à la molécule.

Numérotons 1, 2, 3, 4, ... ses carbones et supposons qu'il y ait une double liaison entre 1 et 2 et une autre entre 3 et 4. Que signifie cette formule au point de vue structure ? Elle prétend

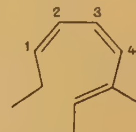


Fig. 3.

représenter pour la molécule, un état dans lequel celle-ci contiendrait deux électrons π couplés entre le noyau 1 et le noyau 2 et un autre doublet analogue entre 3 et 4. N'oublions pas surtout que cet état, comme tous ceux que représente n'importe quelle autre formule, n'existe pas, qu'il est fictif et qu'il ne va nous servir que d'intermédiaire commode pour le calcul de la fonction représentant l'état vrai de la molécule.

L'état fictif considéré peut être réalisé de bien des façons (évidemment fictives elles aussi).

Nous noterons :

+ un électron dans l'état de spin $+1/2$;
— un electron dans l'état de spin $-1/2$.

Il est facile de voir que les couplages correspondant à la formule P peuvent être obtenus de bien des façons différentes. Voici quelques exemples de couplage montrant des différences sur les quatre premiers électrons.

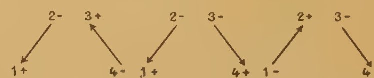


Fig. 4.

Sur ces schémas les flèches indiquant le couplage vont de l'électron — vers l'électron +.

Nous noterons I, II, III, IV, V, ... ces différents etats de spin possibles associés à la formule P. Soient a, b, c, d, ... les différents électrons de la molécule.

Dans chacun des cas de spin envisagés, l'un quelconque de ces électrons peut être au voisinage d'un quelconque des carbones de la molécule. Autrement dit, non seulement la formule P correspond à toute une série d'états de spin possibles, mais aussi chacun de ces états peut être réalisé par toute une série de distributions électroniques

possibles. Comptons les états de spin. Chaque couple électronique correspond à deux états possibles.

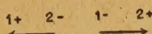


Fig. 5.

S'il y a n couples d'électrons π, il y a donc 2^n états possibles. Pour chaque état il y a autant de répartitions possibles que de permutations entre les N électrons π de la molécule soit $N!$ (on a évidemment $N = 2n$).

Soit alors ψ_{1a+} par exemple, la fonction d'onde que posséderait l'électron a, s'il était seul dans le champ du noyau 1 avec le spin $+\frac{1}{2}$ et donnons des notations analogues aux fonctions d'onde analogues.

Il est assez naturel de représenter la réalisation ci-dessous de la formule P

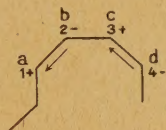


Fig. 6.

par la fonction

$$\psi_{1a+}\,\psi_{2b-}\,\psi_{3c+}\,\psi_{4d-}\,\ldots$$

Pour simplifier nous la noterons

$$a(+)\,b(-)\,c(+)\,d(-)\,\ldots$$

Appelons I l'état de spin correspondant; une *combinaison* linéaire antisymétrique et normée de toutes les fonctions d'onde obtenues en permutant les a, b, ... dans la précédente, sera une bonne représentation de cet état de spin.

Cette combinaison est

$$\psi_{\text{I}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p P\, a(+)\, b(-)\, c(+)\, d(-).$$

Le symbole $(-1)^p P$ indique de permuter les $abcd$ et de prendre avec le signe — les permutations impaires.

On formera bien ainsi une combinaison antisymétrique. Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normalise à 1 la fonction si les $a(+)$, ... sont elles-mêmes normées et orthogonales, ce que nous supposons.

Évidemment puisque ce ψ_{I} est relié à l'état de spin 1, on devra dans toutes ces permutations laisser l'ordre $+-+-\ldots$. Le symbole P ne porte pas sur les spins.

La fonction totale ψ_P attachée à la formule P sera à son tour construite sur les ψ_{I}, ψ_{II}, ..., selon la notation

$$\psi_P = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_R (-1)^R R\, \psi_{\text{I}},$$

$(-1)^R R$ indiquant de prendre toutes les inversions possibles des spins qui forment 2^n éléments distincts avec la même convention de signe que précédemment, et ce pour les mêmes raisons.

Cet opérateur permet bien ainsi de transformer ψ_{I} en n'importe laquelle des ψ_{II}, ψ_{III}, ψ_{IV}, ..., et rend satisfaisante l'écriture ci-dessus.

Développons un cas simple à quatre électrons par exemple. Voici trois formules qui représentent une même molécule.

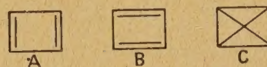


Fig. 7.

Occupons-nous du cas de B.

Voici les quatre états de spin correspondants :

$$\text{I}\left\{\begin{matrix} \overset{-}{1} \rightarrow \overset{+}{2} \\ \overset{-}{4} \rightarrow \overset{+}{3} \end{matrix}\right. \qquad \text{II}\left\{\begin{matrix} \overset{-}{1} \rightarrow \overset{+}{2} \\ \overset{+}{4} \leftarrow \overset{-}{3} \end{matrix}\right. \qquad \text{III}\left\{\begin{matrix} \overset{+}{1} \leftarrow \overset{-}{2} \\ \overset{+}{4} \leftarrow \overset{-}{3} \end{matrix}\right. \qquad \text{IV}\left\{\begin{matrix} \overset{+}{1} \leftarrow \overset{-}{2} \\ \overset{-}{4} \rightarrow \overset{+}{3} \end{matrix}\right.$$

et voici les $N! = 4! = 24$ états électroniques possibles correspondant à l'un de ces quatre états de spin, l'état III par exemple.

État de spin III.

1. $+1a$ $-2b$ $+4d$ $-3c$	5. $+1a$ $-2d$ $+4b$ $-3c$	9. $+1b$ $-2c$ $+4a$ $-3d$	13. $+1c$ $-2a$ $+4b$ $-3d$	17. $+1c$ $-2d$ $+4a$ $-3b$	21. $+1d$ $-2b$ $+4a$ $-3c$
2. $+1a$ $-2b$ $+4c$ $-3d$	6. $+1a$ $-2d$ $+4c$ $-3b$	10. $+1b$ $-2c$ $+4d$ $-3a$	14. $+1c$ $-2a$ $+4d$ $-3b$	18. $+1c$ $-2d$ $+4b$ $-3a$	22. $+1d$ $-2b$ $+4c$ $-3a$
3. $+1a$ $-2c$ $+4b$ $-3d$	7. $+1b$ $-2a$ $+4c$ $-3d$	11. $+1b$ $-2d$ $+4a$ $-3c$	15. $+1c$ $-2b$ $+4a$ $-3d$	19. $+1d$ $-2a$ $+4b$ $-3c$	23. $+1d$ $-2c$ $+4a$ $-3b$
4. $+1a$ $-2c$ $+4d$ $-3b$	8. $+1b$ $-2a$ $+4d$ $-3c$	12. $+1b$ $-2d$ $+4c$ $-3a$	16. $+1c$ $-2b$ $+4d$ $-3a$	20. $+1d$ $-2a$ $+4c$ $-3b$	24. $+1d$ $-2c$ $+4b$ $-3a$

et voici ψ_B qui comprend $4 \times 24 = 96$ termes :

$$\text{État de spin I.}\quad\left\{\begin{array}{l}
+ a(-)b(+)c(+)d(-) + b(-)a(+)d(+)c(-) + c(-)a(+)d(+)b(-) + d(-)a(+)c(+)b(-),\\
- a(-)b(+)d(+)c(-) - b(-)a(+)c(+)d(-) - c(-)a(+)b(+)d(-) - d(-)a(+)b(+)c(-),\\
+ a(-)c(+)d(+)b(-) + b(-)c(+)d(+)a(-) + c(-)b(+)d(+)a(-) + d(-)b(+)c(+)a(-),\\
- a(-)c(+)b(+)d(-) - b(-)c(+)a(+)d(-) - c(-)b(+)a(+)d(-) - d(-)b(+)a(+)c(-),\\
+ a(-)d(+)c(+)b(-) + b(-)d(+)c(+)a(-) + c(-)d(+)b(+)a(-) + d(-)c(+)b(+)a(-),\\
- a(-)d(+)b(+)c(-) - b(-)d(+)a(+)c(-) - c(-)d(+)a(+)b(-) - d(-)c(+)a(+)b(-).
\end{array}\right.$$

$$\text{État de spin II.}\quad\left\{\begin{array}{l}
- a(-)b(+)c(-)d(+) - b(-)a(+)d(-)c(+) - c(-)a(+)d(-)b(+) - d(-)a(+)c(-)b(+),\\
+ a(-)b(+)d(-)c(+) + b(-)a(+)c(-)d(+) + c(-)a(+)b(-)d(+) + d(-)a(+)b(-)c(+),\\
- a(-)c(+)d(-)b(+) - b(-)c(+)d(-)a(+) - c(-)b(+)d(-)a(+) - d(-)b(+)c(-)a(+),\\
+ a(-)c(+)b(-)d(+) + b(-)c(+)a(-)d(+) + c(-)b(+)a(-)d(+) + d(-)b(+)a(-)c(+),\\
- a(-)d(+)c(-)b(+) - b(-)d(+)c(-)a(+) - c(-)d(+)b(-)a(+) - d(-)c(+)b(-)a(+),\\
+ a(-)d(+)b(-)c(+) + b(-)d(-)a(-)c(+) + c(-)d(+)a(-)b(+) + d(-)c(+)a(-)b(+).
\end{array}\right.$$

$$\text{État de spin III.}\quad\left\{\begin{array}{l}
+ a(+)b(-)c(-)d(+) + b(+)a(-)d(-)c(+) + c(+)a(-)d(-)b(+) + d(+)a(-)c(-)b(+),\\
- a(+)b(-)d(-)c(+) - b(+)a(-)c(-)d(+) - c(+)a(-)b(-)d(+) - d(+)a(-)b(-)c(+),\\
+ a(+)c(-)d(-)b(+) + b(+)c(-)d(-)a(+) + c(+)b(-)d(-)a(+) + d(+)b(-)c(-)a(+),\\
- a(+)c(-)b(-)d(+) - b(+)c(-)a(-)d(+) - c(+)b(-)a(-)d(+) - d(+)b(-)a(-)c(+),\\
+ a(+)d(-)c(-)b(+) + b(+)d(-)c(-)a(+) + c(+)d(-)b(-)a(+) + d(+)c(-)b(-)a(+),\\
- a(+)d(-)b(-)c(+) - b(+)d(-)a(-)c(+) - c(+)d(-)a(-)b(+) - d(+)c(-)a(-)b(+).
\end{array}\right.$$

$$\text{État de spin IV.}\quad\left\{\begin{array}{l}
- a(+)b(-)c(+)d(-) - b(+)a(-)d(+)c(-) - c(+)a(-)d(+)b(-) - d(+)a(-)c(+)b(-),\\
+ a(+)b(-)d(+)c(-) + b(+)a(-)c(+)d(-) + c(+)a(-)b(+)d(-) + d(+)a(-)b(+)c(-),\\
- a(+)c(-)b(+)d(-) - b(+)c(-)d(+)a(-) - c(+)b(-)d(+)a(-) - d(+)b(-)c(+)a(-),\\
+ a(+)c(-)b(+)d(-) + b(+)c(-)a(+)d(-) + c(+)b(-)a(+)d(-) + d(+)b(-)a(+)c(-),\\
- a(+)d(-)c(+)b(-) - b(+)d(-)c(+)a(-) - c(+)d(-)b(+)a(-) - d(+)c(-)b(+)a(-),\\
+ a(+)d(-)b(+)c(-) + b(+)d(-)a(+)c(-) + c(+)d(-)a(+)b(-) + d(+)c(-)a(+)b(-).
\end{array}\right.$$

3. **Le calcul des éléments matriciels (Pauling).** — Nous sommes à même maintenant d'évaluer des éléments matriciels de la forme

$$PHQ = \int \psi_P^* H \psi_Q \,\mathrm{d}\tau.$$

On peut en effet écrire

$$PHQ = \frac{1}{N!}\,\frac{1}{2^n}\sum_R (-1)^R R\psi_{\mathrm{I}} H \sum_R (-1)^R R\psi_{\mathrm{I}'},$$

I représentant le premier état de spin lié à la formule P qui, par permutation, donnera les autres. I' le premier état de spin lié à la formule Q.

Pour simplifier les écritures nous poserons

$$\psi_{\mathrm{I}} = P\mathrm{I}, \qquad \psi_{\mathrm{I}'} = P\mathrm{I}',$$

I représente ainsi l'une quelconque des permutations des *a*, *b*, *c*, *d* sur l'écriture suivante :

$$a(+)\,b(-)\,c(+)\,d(-)\,\ldots,$$

et la notation P condense notre symbole

$$\sum_P (-1)^P P.$$

Remarquons d'autre part que tous les termes tels que $\mathrm{I}HP\mathrm{I}'$ sont égaux entre eux ([1]) et que, par conséquent,

$$P\mathrm{I}HP\mathrm{II}' = N!\,\mathrm{I}HP\mathrm{II}'.$$

L'élément PHQ peut alors se ramener à la forme

$$PHQ = \frac{1}{2^n}\sum_R (-1)^R R\mathrm{I}H \sum_R (-1)^R RP\mathrm{I}'.$$

Le facteur $\frac{1}{N!}$ permet ainsi d'éliminer l'un des symboles P; ce qui est une grosse simplification.

Ainsi, dans l'exemple de la molécule à quatre électrons que nous venons d'étudier, essayons d'écrire l'élément BHB.

Puisqu'il s'agit d'un élément faisant intervenir deux fois la même formule, les états de spins I' sont identiques aux états I et l'on a

$$BHB = \frac{1}{2^n}\left\{\begin{array}{llll}
\mathrm{I}HP\mathrm{I} & -\mathrm{II}HP\mathrm{I} & +\mathrm{III}HP\mathrm{I} & -\mathrm{IV}HP\mathrm{I}\\
-\mathrm{I}HP\mathrm{II} & +\mathrm{II}HP\mathrm{II} & -\mathrm{III}HP\mathrm{II} & +\mathrm{IV}HP\mathrm{II}\\
+\mathrm{I}HP\mathrm{III} & -\mathrm{II}HP\mathrm{III} & +\mathrm{III}HP\mathrm{III} & -\mathrm{IV}HP\mathrm{III}\\
-\mathrm{I}HP\mathrm{IV} & +\mathrm{II}HP\mathrm{IV} & -\mathrm{III}HP\mathrm{IV} & +\mathrm{IV}HP\mathrm{IV}
\end{array}\right.$$

Revenons au cas général. Un élément quelconque PHQ renfermera de façon analogue toute une série de termes du genre $\mathrm{I}HP\mathrm{I}'$, $\mathrm{II}HP\mathrm{I}'$. Chacun de ces termes sera lui-même composé de termes de la forme

$$(abcd\ldots)\,H\,(\text{l'une des } Pabcd\ldots)$$

et en particulier d'intégrales coulombiennes du

([1]) A cause de l'indiscernabilité des différents électrons.

genre

$$Q = (abcd\ldots)\,H abcd\ldots$$

(renfermant la même permutation des *abcd*, ... et des spins devant et derrière l'opérateur *H*) et des intégrales d'échange importantes et identiques représentant l'énergie d'échange entre deux électrons adjacents telles que

$$\alpha = abcdef\ldots H\,bacd\ldots.$$

On néglige toutes les autres intégrales d'échange correspondant à des échanges d'électrons non adjacents qui sont évidemment bien moins importantes. Le calcul du terme *PHQ* devient alors simple. On peut écrire

$$PHQ = \frac{1}{2^n}(kQ + l\alpha).$$

Il reste à calculer *k* et *l*. Il suffit pour cela de compter combien on rencontre dans *PHQ* d'intégrales *Q* et de termes α.

Étant donné que l'on admet l'orthogonalité des fonctions d'onde de spin et comme de plus, négligeant l'interaction entre les spins, nous supposons que l'opérateur *H* n'agit pas sur elles, seules pourront contenir des termes non nuls, les quantités du genre $XHPY'$ dans lesquels *X* et *Y* correspondent au même état de spin.

Il faut donc d'abord compter combien il y a d'états de spin communs aux deux formules *P* et *Q*. Pour ce faire, et toujours suivant Pauling, nous écrirons les liaisons π des deux formules *P* et *Q*.

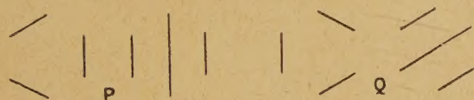


Fig. 8.

Et nous superposerons ces deux formules, ce qui donne

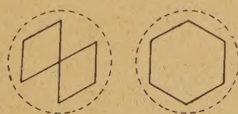


Fig. 9.

Nous obtenons ainsi un certain nombre *i* d'îlots, c'est-à-dire d'ensembles de liaisons formant des polygones fermés tels que ceux que nous avons entourés d'un trait tireté sur la figure.

Il est facile de voir que pour chacun de ces îlots il y a deux états de spin communs à *P* et *Q*.

Par conséquent, au total, puisqu'il y a *i* îlots, il y aura 2^i états de spin commun.

Pour chacun de ces états de spin, il existe une intégrale de Coulomb. Il y en a donc 2^i.

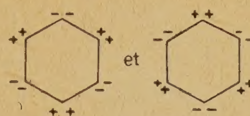


Fig. 10.

On a ainsi

$$k = 2^i.$$

Pour chacun de ces états de spin il est possible d'obtenir un échange attractif entre deux électrons

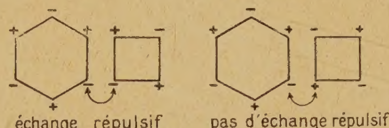


Fig. 11.

voisins d'un même îlot, ce qui donne f_1 termes α si f_1 est le nombre des couples d'électrons voisins appartenant à chaque îlot.

	A	B	C	D	E
A	$AHA = Q + \frac{3}{2}\alpha$	$AHB = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$AHC = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$AHD = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$AHE = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$
B	$BHA = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$BHB = Q + \frac{3}{2}\alpha$	$BHC = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$BHD = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$BHE = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$
C	$CHA = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$CHB = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$CHC = Q$	$CHD = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$CHE = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$
D	$DHA = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$DHB = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$DHC = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$DHD = Q$	$DHE = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$
E	$EHA = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$EHB = \frac{1}{2}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$EHC = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$EHD = \frac{1}{4}Q + \frac{3}{2}\alpha$	$EHE = Q$

Fig. 12.

Pour la moitié de ces états de spin il y a possibilité d'obtenir un échange répulsif entre deux

électrons voisins appartenant à deux îlots différents, ce qui apporte $\frac{1}{2} f_2$ termes en $-\alpha$ si f_2 est le nombre des couples d'électrons voisins appartenant à deux îlots distincts. On a ainsi

$$l = 2^i \left(f_1 - \frac{1}{2} f_2\right),$$

soit, en définitive,

$$PHQ = \frac{1}{2^{n-i}} \left[Q + \left(f_1 - \frac{1}{2} f_2\right) \alpha \right],$$

n, nombre de paires d'électrons;

i, nombre d'îlots dans le diagramme de superposition de P et Q;

f_1, nombre de paires d'électrons voisins sur les îlots;

f_2, nombre de paires d'électrons voisins entre les îlots.

Nous donnons, à titre d'exemple, le cas du benzène (*fig.* 12).

Quant aux d_{PQ}, on voit immédiatement qu'ils sont égaux aux coefficients des termes coulombiens correspondants, à condition de négliger totalement les termes d'échange.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1946.

NOTE A PROPOS DU MÉMOIRE : OPTIQUE IONIQUE DE DEUX GÉNÉRATEURS DE NEUTRONS (1)

Par R. DUCHON.

En examinant de près la figure 7 (comparaison entre les courbes expérimentales L. M. T. et E. N. S.) le lecteur pourrait s'étonner, à bon droit, de ce que deux courbes relevées par deux opérateurs différents sur le même modèle présentent une différence de position aussi marquée que l'indique cette figure. La méthode d'analogie rhéographique étant très précise, ce n'est pas à des erreurs expérimentales qu'on peut attribuer l'écart constaté.

Après un examen attentif des cartes de potentiel originales, nous nous sommes aperçu qu'une confusion avait eu lieu, par suite de la transmission des données aux Laboratoires de l'E. N. S. et de la Société Le Matériel téléphonique. L'une des courbes (E. N. S.) a été relevée avec les potentiels 0, 30 et 330 appliqués respectivement à la source, au plan du diaphragme et à la première lentille; tandis que l'autre a été tracée avec des potentiels égaux à 0,25 et 325.

Toutefois, les deux courbes restent sensiblement homothétiques; grâce à l'horizontalité de la portion rectiligne correspondant au canal; on peut, par une dilatation convenable des ordonnées, les ramener en coïncidence.

Cette mise au point nous a paru utile, afin de ne pas laisser suspecter la méthode d'analogie électrique, dont la précision est remarquable.

(1) *J. Physique*, 1945, VIII, 6, n° 11, p. 290.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 122923 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1946.